

**LOKALE FELDKORREKTUREN IN DER INVERSEN
MIKROSKOPISCHEN DEK VON KUPFER**

Dissertation
der Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
BOUFELDJA MEKKI
aus Méchéria (Algerien)

München, den 10. April 1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

LOKALE FELDKORREKTUREN IN DER INVERSEN
MIKROSKOPISCHEN DEK VON KUPFER

Dissertation
der Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Boufeldja Mekki
aus Méchéria (Algerien)

München, den 10. April 1986

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Bross

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Wolter

Tag der mündlichen Prüfung: 10.06.1986

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der elektronischen Struktur von Kupfer, die mit dem MAPW-Variationsverfahren (Bross 1964-1968) unter Zugrundelegung des Chodorow-Potentials gewonnen wurde, wurde die frequenz- und wellenzahlabhängige, longitudinale mikroskopische Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', \omega)$ im Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ berechnet ($\vec{K}, \vec{K}'$ reziproke Gittervektoren). Die Ergebnisse für das Diagonalelement $\epsilon(0, 0, \omega)$ konnten mit optischen Messungen (Hagemann et al 1975) verglichen werden. Die Nichtdiagonalelemente der symmetrischen DEK $\kappa(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', \omega)$ sind im allgemeinen um etwa einen Faktor 7 kleiner als die Diagonalelemente.

Durch Lösen der Matrixgleichung

$$\sum_{\vec{K}''} \epsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', \omega) \epsilon(\vec{q}+\vec{K}', \vec{q}+\vec{K}'', \omega) = \delta_{\vec{K}\vec{K}''} \quad \text{wurde auch die in-}$$

verse mikroskopische DEK $\epsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', \omega)$ bestimmt. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluß der Nichtdiagonalelemente der Dielektrizitätsfunktion, da sie in charakteristischer Weise die Abweichung der Wellenfunktionen von der Näherung freier Elektronen widerspiegeln. Im Gegensatz zu der statischen DEK sind bis auf $\epsilon^{-1}(0, 0, \omega)$ alle Matrixelemente $\epsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', \omega)$ für $\vec{q} \rightarrow 0$ von der Richtung des Ausbreitungsvektors $\vec{q}$ abhängig. Da für $\omega \rightarrow 0$ $\text{Re } \epsilon(0, 0, \omega) \rightarrow -\infty$ geht - also eine nahezu vollständige Abschirmung der äußeren

Störung durch Elektronenumlagerung erfolgt - spielen die Nichtdiagonalelemente bei kleinen Energien $\hbar\omega$ keine Rolle.

Bemerkenswert aber ist, daß bei bestimmten Frequenzen (z.B.

bei $\hbar\omega = 1.46$ Ry) manche Nichtdiagonalelemente $\epsilon^{-1}(0, \vec{k}, \omega)$

dieselbe Größenordnung wie die Diagonalelemente $\epsilon^{-1}(\vec{k}, \vec{k}, \omega)$

besitzen. Die lokalen Feldeffekte sind im allgemeinen nur

eine kleine Korrektur (5 bis 15%) zu den Diagonalelementen

$\epsilon^{-1}(\vec{k}, \vec{k}, \omega)$.

INHALTSVERZEICHNIS

SEITE

Zusammenfassung	1
Einheiten und Konstanten	5
1. Einführung	6
2. Zur Theorie der longitudinalen mikroskopischen DEK	10
2.1 Berechnung der DEK im Dichtefunktionalformalismus	11
2.2 Zur Approximation von Austausch und Korrelations- effekten	18
2.3 Anwendung auf Kristalle	19
2.4 Die RPA- und die Hartree-Fock-Näherung für die DEK	22
2.4.1 Die RPA Näherung und die Inversion der Matrix $\underline{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$	22
2.4.2 Die Hartree-Fock-Näherung für die DEK	24
2.5 Zusammenhang der DEK mit anderen physikalischen Erscheinungen	25
2.5.1 Theorem über die Energie des Grundzustandes	25
2.5.2 Streuung geladener Teilchen in einem Viel- elektronensystem	28
2.5.3 Plasmaschwingungen	31
2.5.4 Gitterbaufehler	32
3. MAPW-Ansatzfunktionen	34
4. $\vec{k}$ -Raum-Integration und Fermienergie	37
4.1 Reduktion der $\vec{k}$ -Raum-Integration auf IB	38
4.2 $\vec{k}$ -Raum-Integration über IB	42
5. $e^{i(\vec{q}+\vec{k})\vec{r}}$ -Matrixelemente	48
5.1 Langwelliger Grenzfall $\vec{q} = 0$	48
5.2 $e^{i\vec{q}\vec{r}}$ -Matrixelemente für $\vec{q} \rightarrow 0$	51
5.2.1 Numerische Entwicklung von $\langle n' \vec{k} + \vec{q} e^{i\vec{q}\vec{r}} n \vec{k} \rangle$ nach Potenzen in $\vec{q}$	52
5.2.2 Linearisierung des periodischen Anteils der Blochfunktionen	53

5.2.3	Ableitung der Entwicklungskoeffizienten des MAPW-Formalismus in Richtung von $\vec{k}$	57
5.2.4	Benutzung der Schrödingergleichung	62
5.2.5	Numerische Ergebnisse	67
5.2.6	Überprüfung der Genauigkeit von U_n, n	78
6.	Berechnung der mikroskopischen DEK von Cu	88
6.1	Die statische DEK	89
6.1.1	Verhalten der statischen DEK für kleine Werte von $\vec{q}$	89
6.1.2	Verhalten der inversen statischen DEK	92
6.2	Bedeutung der lokalen Feldkorrekturen für die statische DEK im langwelligen Grenzfall	95
6.3	Untersuchung der dynamischen DEK	98
6.3.1	Verhalten von $\epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$ für $\vec{q} \rightarrow 0$	98
6.3.2	Numerische Resultate für $\epsilon(0, 0, \omega)$	107
6.3.3	Diagonalelemente $\epsilon(\vec{k}, \vec{k}, \omega)$	114
6.3.4	Nichtdiagonalelemente der DEK	118
6.4	Zur Inversion der dynamischen DEK	133
6.4.1	Lokale Feldkorrekturen in $\kappa^{-1}(0, 0, \omega)$	134
6.4.2	Lokale Feldeffekte in der inversen DEK	137
Anhänge		
A1.	Ableitung der in Gl. (5.24) eingeführten Abkürzungen $\underline{F}^\alpha$ und F	139
A2.	Beweis der Gleichung $\iint_{S_{BZ_1}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \nabla \epsilon_{n\vec{k}} \cdot d\vec{s} = 0$	143
Literaturverzeichnis		145

EINHEITEN UND KONSTANTEN

In dieser Arbeit werden atomare Einheiten verwendet:

$$\text{Längeneinheit: } a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529171 \text{ \AA} \quad (1. \text{ Bohrscher Radius})$$

$$\text{Energieeinheit: } E_0 = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} = 1 \text{ Ry} = 13.6058 \text{ eV}$$

In diesen Einheiten gilt:

$$\hbar = h/2\pi = 1 \text{ (h Plancksches Wirkungsquantum)}$$

$$e^2 = 2 \quad (\text{Quadrat der Einheitsladung})$$

$$m = \frac{1}{2} \quad (\text{Elektronenmasse})$$

Die bei Cu benutzte Gitterkonstante ist: $a = 6.8165 \text{ a.u.}$

Aus der Beziehung $a^2 = 8 r_0^2$ (kfz Raumgitter) folgt der

Radius r_0 der "muffin tin" Kugel: $r_0 = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 2.41 \text{ a.u.}$

(kfz: kubisch flächenzentriert)

EINFÜHRUNG

Eine zentrale Größe in der Festkörperphysik ist die Dielektrizitätsfunktion. Sie beschreibt im wesentlichen die durch ein äußeres elektromagnetisches Feld verursachte Polarisation der Ladungsträger in einem Festkörper. Bekanntlich gibt es eine große Fülle physikalischer Erscheinungen, für deren Erklärung die Kenntnis der longitudinalen dielektrischen Funktion (DEK) ausreichend ist, wie zum Beispiel:

- i) die Abschirmung des Störpotentials von Gitterbaufehlern durch Kristallelektronen
- ii) die Gesamtenergie eines Festkörpers im Grundzustand
- iii) der elastische Kompressionsmodul
- iv) Energieverluste geladener Teilchen in einem Festkörper
- v) Plasmaschwingungen.

In inhomogenen Systemen ist die inverse mikroskopische DEK $\epsilon^{-1}(\vec{p}, \vec{p}', \omega)$ ein von zwei Wellenvektoren $\vec{p}$ und $\vec{p}'$ abhängiger, linearer Integraloperator ($\vec{p}, \vec{p}' \in \mathbb{R}_3$). In periodischen Systemen gilt für die Fouriertransformierten der elektromagnetischen Felder

$$(1.1) \quad \vec{E}_{\text{tot}}(\vec{q} + \vec{k}, \omega) = \sum_{\vec{k}'} \epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{k}, \vec{q} + \vec{k}', \omega) \cdot \vec{E}_{\text{ext}}(\vec{q} + \vec{k}', \omega) .$$

Hierbei bezeichnet $\vec{q}$ einen reduzierten Ausbreitungsvektor, $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ reziproke Gittervektoren. $\vec{E}_{\text{ext}}$ ist das äußere Feld, das durch die Umlagerung der Kristallelektronen abgeschirmt wird, wodurch das effektive Feld $\vec{E}_{\text{tot}}$ entsteht. Das Abschirmverhalten eines Kristalls wird also durch eine unendliche Matrix $\underline{\epsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega)$ beschrieben, deren Reihen und Spalten durch reziproke Gittervektoren indiziert sind. Aus der Gleichung (1.1) entnimmt man, daß das System nicht nur mit der Wellenlänge der Störung antwortet, sondern auch mit allen anderen - mit der Symmetrie des Systems verträglichen - Wellenlängen. Die Fourierkoeffizienten mit nichtverschwindenden reziproken Gittervektoren beschreiben die schnell veränderlichen Anteile der elektromagnetischen Felder. Insbesondere sind die Glieder mit $\vec{k} \neq \vec{k}'$ für die sogenannten lokalen Feldkorrekturen verantwortlich. Wenn wir daher in dieser Arbeit von lokalen Feldkorrekturen in der mikroskopischen DEK sprechen werden, so meinen wir stets diese Glieder, also die Nichtdiagonalelemente der inversen mikroskopischen DEK $\underline{\epsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega)$.

Lokale Feldkorrekturen in der frequenz- und wellenzahlabhängigen mikroskopischen inversen DEK sind nach Kenntnis des Autors bisher im Falle von Cu in keiner Arbeit quantitativ untersucht worden. Die Theorie liefert nämlich numerisch auswertbare Ausdrücke nicht für die Matrix $\underline{\epsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega)$ selbst, sondern nur für ihre Inverse $\underline{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$, welche gemäß

$$(1.2) \quad \sum_{\vec{k}'} \varepsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega) \varepsilon(\vec{q}+\vec{k}', \vec{q}+\vec{k}'', \omega) = \delta_{\vec{k}\vec{k}''}$$

definiert ist. Zusätzlich zu einer großen Anzahl von Komponenten der Matrix $\underline{\varepsilon}(\vec{q}, \omega)$ muß man also die inverse Matrix $\underline{\varepsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega)$ bestimmen, um physikalische Effekte berechnen zu können.

Kubo et al (1976) untersuchten lokale Feldkorrekturen bei der inversen statischen DEK $\underline{\varepsilon}^{-1}(\vec{q}, 0)$ von Cu für hochsymmetrische Richtungen [100], [110] und [111]. Sie verwendeten zu deren Berechnungen APW-Wellenfunktionen, die mit dem Chodorow-Potential gewonnen wurden, und konnten zeigen, daß manche Nichtdiagonalelemente von $\underline{\varepsilon}(\vec{q}, 0)$ in die Größenordnung der Diagonalelemente kommen. Sie vernachlässigten jedoch die lokalen Feldkorrekturen bei der Berechnung von $\varepsilon^{-1}(0, 0, \omega)$.

Ziel dieser vorliegenden Arbeit war es, die lokalen Feldeffekte in der inversen mikroskopischen DEK $\underline{\varepsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega)$ im langwelligen Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ mit Hilfe des MAPW-Verfahrens quantitativ zu untersuchen. Um den numerischen Aufwand nicht allzu groß werden zu lassen, wurden bei der Matrixinversion nur die reziproken Gittervektoren der nächsten und übernächsten Schale betrachtet.

Eine wesentliche Rolle bei der Berechnung von $\underline{\varepsilon}(\vec{q}, \omega)$ spielen die Matrixelemente des Operators $e^{i(\vec{q}+\vec{k})\vec{r}}$, welche im Falle $\vec{k} = 0$ und $\vec{q} \rightarrow 0$ durch die Matrixelemente

des Impulsoperators $\vec{p}$ ausgedrückt werden können. Da durch die Untersuchungen von Uspenski (1983) und Belhachemi bekannt ist, daß bei der Berechnung solcher Matrixelemente Schwierigkeiten auftreten können, wird in dieser Arbeit der Versuch unternommen, dabei die Identität

$$(1.3) \quad \langle n' \vec{k} | \vec{p} | n \vec{k} \rangle = \frac{m}{\hbar} (\epsilon_{n' \vec{k}} - \epsilon_{n \vec{k}}) \langle \partial_{\vec{k}} u_{n' \vec{k}} | u_{n \vec{k}} \rangle$$

zu benutzen, wobei $u_{n \vec{k}}(\vec{r})$ der periodische Anteil der Blochfunktionen ist und $\partial_{\vec{k}}$ die Ableitung nach $\vec{k}$ bedeutet. Schließlich wird in dieser Arbeit untersucht, ob die direkte Berechnung des Realteils durch Aufsummieren der Übergänge in alle nichtbesetzte Bänder sich wesentlich unterscheidet von dem Ergebnis, bei dem $\text{Re } \epsilon(\vec{q}, \omega)$ aus dem Imaginärteil mittels der Kramers-Kronig Relation gewonnen wurde.

2. ZUR THEORIE DER LONGITUDINALEN MIKROSKOPISCHEN DEK.

In einem System geladener Teilchen setzen sich die effektiven Felder, die für die Wechselwirkung mit diesen Teilchen verantwortlich sind, aus den äußeren (aufgeprägten) Feldern und den induzierten elektromagnetischen Feldern, die eine Folge der durch die Störung erzeugten Ströme und Dichteänderungen sind, zusammen. Dieses Wechselspiel der äußeren und induzierten Felder kann nur mit einem selbst-konsistenten Verfahren behandelt werden.

Die Antwort des Systems kann entweder auf das äußere Feld oder auf das Gesamtfeld bezogen werden. Der Zusammenhang zwischen dem äußeren und Gesamtfeld definiert die DEK $\epsilon(\vec{q}, \vec{q}', \omega)$, welche die grundlegende Größe bei der Beschreibung der Abschirmung darstellt. Sie vermittelt die Beziehung zwischen der Antwort auf das äußere und dem Gesamtfeld.

2.1 Berechnung der DEK im Dichtefunktionalformalismus.

Die Idee geht auf P. Hohenberg, W. Kohn und L.J. Sham (1964, 1965, 1966) zurück. Sie entwickelten den nach ihnen benannten HKS Formalismus, der auch als Dichte-Funktional-Formalismus bekannt ist.

Bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes ist die Einteilchenbasis $\varphi_k(\vec{r}, t)$ durch das Gleichungssystem

$$(2.1) \quad \left(\frac{p^2}{2m} + W(\vec{r}, t) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{xc}[\rho(\vec{r}, t)] \right) \varphi_k(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \varphi_k(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

bestimmt, das selbstkonsistent gelöst werden muß.

Hierbei bezeichnet k eine (i.a. mehrkomponentige) Quantenzahl, mit der die Eigenfunktionen $\langle \vec{r} | k \rangle$ und Energieeigenwerte ε_k der Einteilchengleichung ohne äußeres Feld indiziert werden (siehe Gl. 2.8).

Die Teilchendichte $\rho(\vec{r}, t)$ ist bestimmt durch

$$(2.2) \quad \rho(\vec{r}, t) = \sum_k |\varphi_k(\vec{r}, t)|^2 \Theta(E_F - \varepsilon_k) .$$

Die Fermienergie E_F ergibt sich aus der Beziehung

$$(2.3) \quad Z = \sum_k \Theta(E_F - \varepsilon_k) ,$$

wobei Z die Gesamtzahl der Teilchen im System ist.

$v_{xc}[\rho(\vec{r}, t)]$ ist ein lokales Potential zur Approximation von Austausch- und Korrelationseffekten.

Das Einteilchenpotential $W(\vec{r}, t)$ setzt sich aus dem feldfreien Anteil $W^0(\vec{r})$ und dem äußeren Feld $V_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ zusammen, welches eine zusätzliche Teilchendichte $\rho_{\text{ind}}(\vec{r}, t)$ induziert:

$$(2.4) \quad W(\vec{r}, t) = W^0(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) ;$$

$$(2.5) \quad \rho(\vec{r}, t) = \rho^0(\vec{r}) + \rho_{\text{ind}}(\vec{r}, t) .$$

Ohne äußeres Feld ist die gesamte potentielle Energie durch

$$(2.6) \quad V^0(\vec{r}) = W^0(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho^0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{\text{xc}}[\rho^0(\vec{r})]$$

gegeben.

Unter dem Einfluß des äußeren Feldes tritt dazu noch der Term

$$(2.7) \quad V_{\text{tot}}(\vec{r}, t) = V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + e^2 \int \frac{\rho_{\text{ind}}(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' +$$

$$\frac{dV_{\text{xc}}}{d\rho} [\rho^0(\vec{r})] \rho_{\text{ind}}(\vec{r}, t) ,$$

der u.a. auch die Umlagerung der Elektronen berücksichtigt.

Die Lösung des feldfreien Problems

$$(2.8) \quad \tilde{h} \langle \vec{r} | k \rangle = \epsilon_k \langle \vec{r} | k \rangle \quad \text{mit} \quad \tilde{h} := \frac{p^2}{2m} + V^0(\vec{r})$$

liefert einen vollständigen, orthonormalen Funktionssatz

$\langle k | k' \rangle = \delta_{kk'}$, sowie die Fermienergie E_F .

Die ungestörte Teilchendichte $\rho^0(\vec{r})$ ist bestimmt durch

$$(2.9) \quad \rho^0(\vec{r}) = \sum_k \langle k | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | k \rangle \Theta(E_F - \epsilon_k).$$

Um die Teilchendichte $\rho(\vec{r}, t)$ bei Anwesenheit der Störung zu bestimmen, muß die zeitabhängige Schrödingergleichung

(2.1) gelöst werden.

Genauso wie bei der zeitabhängigen Störungstheorie macht man für die gestörten Wellenfunktionen $\varphi_k(\vec{r}, t)$ den Ansatz

$$(2.10) \quad \varphi_k(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | k \rangle e^{-i\epsilon_k t/\hbar} + \sum_{k' \neq k} \phi_{k',k}(t) \langle \vec{r} | k' \rangle e^{-i\epsilon_{k'} t/\hbar},$$

mit dem Anfangswert $\lim_{t \rightarrow -\infty} \phi_{k',k}(t) = 0$.

Der Zustandsvektor $\varphi_k(\vec{r}, t)$ geht also mit wachsender Störung aus dem ungestörten Vektor $\langle \vec{r} | k \rangle e^{-i\epsilon_k t/\hbar}$ hervor.

Setzt man (2.10) in (2.2) ein, so lautet die Teilchendichte in 1. Ordnung in den Amplituden $\phi_{k',k}(t)$

$$(2.11) \quad \rho(\vec{r}, t) = \sum_k \langle k | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | k \rangle \Theta(E_F - \epsilon_k) +$$

$$\sum_{k, k'} \Theta(E_F - \epsilon_{k'}) \{ \phi_{k',k}(t) \langle k | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | k' \rangle e^{i(\epsilon_k - \epsilon_{k'})t/\hbar} + \phi_{k',k}^*(t) \langle k' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | k \rangle e^{-i(\epsilon_k - \epsilon_{k'})t/\hbar} \}.$$

Man beachte, daß man in (2.11) die Fermische Verteilungsfunktion des feldfreien Zustandes einsetzen kann.

Wegen (2.5), (2.9) und (2.11) gilt

$$(2.12) \quad \rho_{\text{ind}}(\vec{r}, t) = \sum_{k, k'} \Theta(E_F - \epsilon_k) \{ \phi_{k', k}(t) \langle k | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | k' \rangle e^{i(\epsilon_k - \epsilon_{k'})t/\hbar} + \phi_{k, k'}^*(t) \langle k' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | k \rangle e^{-i(\epsilon_k - \epsilon_{k'})t/\hbar} \} .$$

Setzt man (2.10) in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (2.1) ein, so erhält man in 1. Ordnung

$$(2.13) \quad i\hbar \dot{\phi}_{k', k}(t) = \langle k' | V_{\text{tot}}(t) | k \rangle e^{-i(\epsilon_k - \epsilon_{k'})t/\hbar} .$$

Die Invarianz gegenüber infinitesimalen Zeittranslationen erlaubt in linearer Näherung die folgende Darstellung

$$(2.14a) \quad V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = (V_{\text{ext}}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + V_{\text{ext}}^*(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t}) e^{t/\tau}$$

$$(2.14b) \quad V_{\text{tot}}(\vec{r}, t) = (V_{\text{tot}}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + V_{\text{tot}}^*(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t}) e^{t/\tau}$$

$$(2.14c) \quad \rho_{\text{ind}}(\vec{r}, t) = (\rho_{\text{ind}}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + \rho_{\text{ind}}^*(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t}) e^{t/\tau} ,$$

wobei durch (2.14a) auf spezielle Weise über die äußere Störung verfügt wurde. $\frac{1}{\tau}$ ist eine infinitesimale positive Größe und sichert das adiabatische Einschalten der Wechselwirkung bei $t = -\infty$. Durch die Einführung dieses adiabatischen

Einschaltparameters $\frac{1}{\tau}$ kann formal auch die Dämpfung berücksichtigt werden, die in jedem realen System vorhanden ist.

Das System der Differentialgleichungen für die Zeitabhängigkeit der Amplituden $\phi_{k'k}(t)$ (2.13) kann sofort integriert werden und ergibt

$$(2.15) \quad \phi_{k'k}(t) = \frac{\langle k' | V_{\text{tot}}(\omega) | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} e^{-i(\epsilon_k - \epsilon_{k'} + \hbar\omega)t/\hbar} e^{t/\tau} +$$

$$\frac{\langle k' | V_{\text{tot}}^*(\omega) | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} - \hbar\omega + i\hbar/\tau} e^{-i(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - \hbar\omega)t/\hbar} e^{t/\tau}.$$

Die induzierte Teilchendichte (2.14c) ist dann

$$(2.16) \quad \rho_{\text{ind}}(\vec{r}, \omega) = \sum_{kk'} \Theta(E_F - \epsilon_k) \left\{ \frac{\langle k | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | k' \rangle \langle k' | V_{\text{tot}}(\omega) | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} + \right.$$

$$\left. \frac{\langle k' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | k \rangle \langle k | V_{\text{tot}}(\omega) | k' \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right\}.$$

Die Gleichung (2.7) läßt sich dann schreiben als

$$(2.17) \quad v_{\text{ext}}(\vec{r}, \omega) = \int d^3r' \{ \delta(\vec{r} - \vec{r}') - \int d^3r'' [\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}''|} +$$

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}'') \frac{dV_{\text{xc}}}{d\rho} [\rho^0(\vec{r}'')]] \} \sum_{kk'} \Theta(E_F - \epsilon_k)^*$$

$$[\frac{\langle k | \vec{r}'' \rangle \langle \vec{r}'' | k' \rangle \langle k' | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} +$$

$$\frac{\langle k' | \vec{r}'' \rangle \langle \vec{r}'' | k \rangle \langle k | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | k' \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} - \hbar\omega - i\hbar/\tau}] \} v_{\text{tot}}(\vec{r}', \omega).$$

Zwischen dem äußeren Potential V_{ext} und dem Gesamt-Potential besteht also ein Zusammenhang der Form

$$(2.18) \quad V_{\text{ext}}(\vec{r}, \omega) = \int d^3 r' \epsilon_{\text{SCF}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) V_{\text{tot}}(\vec{r}', \omega).$$

Im Rahmen der Näherung des selbst-konsistenten Felds gilt

$$(2.19) \quad \epsilon_{\text{SCF}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') - \int d^3 r'' \left[\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}''|} + \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \frac{dV_{\text{xc}}}{d\rho}[\rho^0(\vec{r}'')] \right] \cdot$$

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \Theta(E_{\text{F}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) \left[\frac{\langle \mathbf{k} | \vec{r}'' \rangle \langle \vec{r}'' | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \mathbf{k} \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} + \right.$$

$$\left. \frac{\langle \mathbf{k}' | \vec{r}'' \rangle \langle \vec{r}'' | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \mathbf{k}' \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right] .$$

Zur Vorbereitung der in Abschnitt 2.3 vorgenommenen Spezialisierung auf einen Kristall mit seiner typischen Translations-symmetrie wollen wir eine Fouriertransformation durchführen.

Dazu setzen wir

$$(2.20) \quad \epsilon_{\text{SCF}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \frac{1}{\Omega} \iint d^3 r d^3 r' \epsilon_{\text{SCF}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) e^{-i\vec{q}\vec{r}} e^{i\vec{q}'\vec{r}'}$$

Mit

$$(2.21) \quad \int \frac{d^3 r}{|\vec{r} - \vec{r}''|} e^{i\vec{q}(\vec{r}'' - \vec{r})} = \frac{4\pi}{q^2}$$

und

$$(2.22) \quad \frac{1}{\Omega} \iint d^3 r d^3 r' \delta(\vec{r} - \vec{r}') e^{-i\vec{q}\vec{r}} e^{i\vec{q}'\vec{r}'} = \delta_{\vec{q}\vec{q}'}, \quad ,$$

finden wir für die Fouriertransformierte

$$(2.23) \quad \varepsilon_{\text{SCF}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = \delta_{\vec{q}\vec{q}'} + \frac{4\pi}{q} [\alpha(\vec{q}, \vec{q}', \omega) + \alpha_{\text{xc}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega)] .$$

Dabei ist

$$(2.24) \quad \alpha(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = -\frac{e^2}{\Omega} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \theta(E_F - \varepsilon_{\vec{k}}) \left\{ \frac{\langle \vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} | \vec{k} \rangle}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} + \right. \\ \left. \frac{\langle \vec{k} | e^{i\vec{q}'\vec{r}} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} \rangle}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right\}$$

$$(2.25) \quad \alpha_{\text{xc}}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = -\frac{q^2}{4\pi\Omega} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \theta(E_F - \varepsilon_{\vec{k}}) \left\{ \frac{\langle \vec{k} | \frac{dV_{\text{xc}}}{d\rho} e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} | \vec{k} \rangle}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} + \right. \\ \left. + \frac{\langle \vec{k} | e^{i\vec{q}'\vec{r}} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} \frac{dV_{\text{xc}}}{d\rho} | \vec{k} \rangle}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right\} .$$

Ω ist das Volumen des Makroblocks, der durch $N_i \vec{a}_i$, $i = 1, 2, 3$ aufgespannt wird. $\vec{a}_i$, $i = 1, 2, 3$ bezeichnen die primitiven Gittervektoren eines Bravaisgitters und

$$\Omega_C = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

ist das Volumen der primitiven Einheitszelle.

$N = N_1 N_2 N_3$ ist die Anzahl der Einheitszellen im Kristall, so daß

$$\Omega = N\Omega_C \text{ ist.}$$

2.2 Zur Approximation von Austausch- und Korrelationseffekten

Für räumlich langsam veränderliche Elektronendichten kann man in $V_{xc}[\rho(\vec{r}, t)]$ eine Gradientenentwicklung um den konstanten Wert der Dichte vornehmen, um explizite Ausdrücke für V_{xc} zu erhalten. Läßt man alle Gradiententerme weg, so erhält man ein lokales Potential $V_{xc}(\vec{r})$, das üblicherweise in der Form

$$(2.26) \quad V_{xc}(\vec{r}) = - \frac{3e^2}{2\pi} \alpha (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3}$$

geschrieben wird, wobei α meist als freier Parameter betrachtet wird, der zwischen $\alpha = \frac{2}{3}$ (Hohenberg-Kohn-Sham) und $\alpha = 1$ (J.C. Slater 1951) gewählt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die durch die induzierte Ladungsdichte bedingte Veränderung des Austauschpotentials

$$(2.27) \quad V_{ex,ind}(\vec{r}) = \frac{dV_{xc}}{d\rho} [\rho^0(\vec{r})] \rho_{ind}(\vec{r}, t) = \frac{1}{3} \frac{V_{xc}[\rho^0(\vec{r})]}{\rho^0(\vec{r})} \rho_{ind}(\vec{r}, t)$$

vernachlässigt.

2.3 Anwendung auf Kristalle

Setzen wir für die mehrkomponentige Quantenzahl k explizit den Bandindex n , den Wellenvektor $\vec{k}$ und die Spinvariable σ ein, so erhalten wir im Rahmen des selbst-konsistenten Feldes den Ausdruck

$$(2.28) \quad \alpha(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = -\frac{2e^2}{\Omega} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}' \\ n, n'}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \left\{ \frac{\langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | n', \vec{k}' \rangle \langle n', \vec{k}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}'} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} \right. \\ \left. + \frac{\langle n\vec{k} | e^{i\vec{q}'\vec{r}} | n', \vec{k}' \rangle \langle n', \vec{k}' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}'} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right\}.$$

Der Faktor 2 rührt vom Spin her.

Die Summe über $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ erlaubt uns die Transformation

$\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ und $\vec{k}' \rightarrow -\vec{k}'$. Unter Beachtung der Zeitinversion

$\langle \vec{r} | -\vec{k} \rangle = \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle$ und von $\epsilon_{n, -\vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}}$ erhalten wir

$$(2.29) \quad \alpha(\vec{q}, \vec{q}', \omega) = -\frac{2e^2}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{n, n'} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | n', \vec{k}' \rangle \langle n', \vec{k}' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \left\{ \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}'} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}'} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right\}.$$

Von den Matrixelementen in (2.29) sind infolge des Block-charakters der $\langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle$ nur wenige von Null verschieden.

Aus der Translationssymmetrie

$$(2.30) \quad \langle \vec{r} + \vec{R} | n\vec{k} \rangle = e^{i\vec{k}\vec{R}} \langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle$$

folgt

$$(2.31a) \quad \langle n' \vec{k}' | e^{i\vec{q}' \vec{r}} | n\vec{k} \rangle = \sum_{\vec{Q}} \delta_{\vec{k} + \vec{q}', \vec{k}' + \vec{Q}} \langle n', \vec{k} + \vec{q}' - \vec{Q} | e^{i\vec{q}' \vec{r}} | n\vec{k} \rangle$$

$$(2.31b) \quad \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q} \vec{r}} | n' \vec{k}' \rangle = \sum_{\vec{Q}'} \delta_{\vec{k} + \vec{q}, \vec{k}' + \vec{Q}'} \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q} \vec{r}} | n', \vec{k} + \vec{q} - \vec{Q}' \rangle$$

$$(2.31c) \quad \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q} \vec{r}} | n' \vec{k}' \rangle \langle n' \vec{k}' | e^{i\vec{q}' \vec{r}} | n\vec{k} \rangle = \sum_{\vec{Q}} \sum_{\vec{Q}'} \delta_{\vec{k} + \vec{q} - \vec{Q}, \vec{k}' + \vec{q}' - \vec{Q}, \vec{k}'}^* \cdot \\ \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{q} \vec{r}} | n', \vec{k} + \vec{q} - \vec{Q}' \rangle \langle n', \vec{k} + \vec{q} - \vec{Q}' | e^{i\vec{q}' \vec{r}} | n\vec{k} \rangle .$$

Dabei ist $\vec{R}$ ein Gittervektor im Ortsraum, $\vec{Q}$ und $\vec{Q}'$ sind reziproke Gittervektoren.

Die Beziehung (2.31c) macht die Bedeutung des Vektors $\vec{Q}'$ deutlich: er bewirkt, daß $\vec{k} + \vec{q} - \vec{Q}'$ in der 1. BZ liegt.

Sollte also $\vec{k} + \vec{q}$ nicht in der 1. BZ liegen, so ist für $\vec{k}'$ der reduzierte Anteil von $\vec{k} + \vec{q}$, also $\vec{k} + \vec{q} - \vec{Q}'$, einzusetzen.

Zerlegen wir $\vec{q}$ und $\vec{q}'$ gemäß

$$(2.32) \quad \vec{q} = \vec{q}_r + \vec{K} \quad \vec{q}' = \vec{q}'_r + \vec{K}'$$

in die reduzierten, in der 1. BZ liegenden Anteile $\vec{q}_r, \vec{q}'_r$

und die reziproken Gittervektoren $\vec{K}$ und $\vec{K}'$, so finden wir unter Berücksichtigung der Kronecker-Symbole in (2.31a) und (2.31b)

$$\vec{q}_r - \vec{q}'_r = \vec{Q}' - \vec{Q} - \vec{K} + \vec{K}' \quad ; \quad \text{d.h.} \quad \vec{q}_r = \vec{q}'_r.$$

In einem Kristall geht also (2.18) über in

$$(2.33) \quad v_{\text{ext}}(\vec{q} + \vec{K}, \omega) = \sum_{\vec{K}'} \epsilon_{\text{SCF}}(\vec{q} + \vec{K}, \vec{q} + \vec{K}', \omega) v_{\text{tot}}(\vec{q} + \vec{K}', \omega)$$

d.h. eine bestimmte Störung v_{ext} hat als Antwort nur eine Überlagerung von Wellen zufolge, die sich nur in reziproken Gittervektoren vom ursprünglichen Feld unterscheiden.

Weiter gilt

$$(2.34) \quad \epsilon_{\text{SCF}}(\vec{q} + \vec{K}, \vec{q} + \vec{K}', \omega) = \delta_{\vec{K}\vec{K}'} - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{q} + \vec{K}|^2} \sum_{\vec{k}} \sum_{nn'} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})^*$$

$$\langle n\vec{k} | e^{-i(\vec{q} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} | n', \vec{k} + \vec{q} - \vec{G} \rangle \langle n', \vec{k} + \vec{q} - \vec{G} | e^{i(\vec{q} + \vec{K}') \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle^*$$

$$\left\{ \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k} + \vec{q} - \vec{G}} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k} + \vec{q} - \vec{G}} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right\},$$

wobei $\vec{q}$ und $\vec{k} + \vec{q} - \vec{G}$ in der 1. BZ liegen ($\vec{G}$ reziproker Gittervektor).

Im Fall $\vec{K} = \vec{K}' = 0$ und $\vec{q} \rightarrow 0$ geht man besser von dem ursprünglichen Ausdruck

$$(2.35) \quad \epsilon_{\text{SCF}}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{q}+\vec{k}|^2} \sum_{\vec{k}} \sum_{nn'} \langle n\vec{k} | e^{-i(\vec{q}+\vec{k})\vec{r}} | n', \vec{k}+\vec{q}-\vec{G} \rangle \langle n', \vec{k}+\vec{q}-\vec{G} | e^{i(\vec{q}+\vec{k}')\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \cdot$$

$$\frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) - \Theta(E_F - \epsilon_{n', \vec{k}+\vec{q}-\vec{G}})}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}+\vec{q}-\vec{G}} + \hbar\omega + i\hbar/\tau}.$$

aus.

Zur quantitativen Behandlung der longitudinalen mikroskopischen DEK gemäß (2.34) sind folgende Schritte erforderlich:

- (i) Die Berechnung der Bandstruktur $\epsilon_{n\vec{k}}$ sowie der zugehörigen Wellenfunktionen $\langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle$
- (ii) Die Auswertung der Matrixelemente $\langle n', \vec{k}+\vec{q}-\vec{G} | e^{i(\vec{q}+\vec{k}')\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$
- (iii) Die Integration über die $\vec{k}$ -Vektoren der ersten Brillouinzone.

2.4 Die RPA und die Hartree-Fock-Näherung für die DEK

2.4.1 Die RPA-Näherung und die Inversion der Matrix $\underline{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$

Einen völlig anderen Zugang zur dielektrischen Funktion liefert die sog. RPA-Näherung. Hierbei wird untersucht, wie sich der Teilchen-Loch-Operator $C_{k'\sigma}^+(t) C_{k\sigma}(t)$ im Laufe der Zeit ändert. Man findet für die DEK denselben Ausdruck (Nozières und Pines (1959), Ehrenreich und Cohen (1959), Adler (1962))

$$(2.36) \quad \epsilon_{\text{RPA}}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + \frac{4\pi}{|\vec{q}+\vec{k}|^2} \alpha(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$$

wie bei der Näherung des selbst-konsistenten Felds. Daher sollen im folgenden am Symbol ϵ der DEK die Indizierungen "SCF" bzw. "RPA" unterdrückt werden, und wenn wir in dieser Arbeit von der DEK reden, so meinen wir stets ϵ_{SCF} oder ϵ_{RPA} .

Wie schon in der Einleitung erwähnt, kann im Fourierraum die frequenz- und wellenzahlabhängige DEK formal auch durch eine Matrix $\underline{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$ beschrieben werden, deren Reihen und Spalten mit reziproken Gittervektoren $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ numeriert werden. Die Interpretation von $\epsilon(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$ als Matrixelement von $\underline{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$ wird vor allem bei den Gl. (2.34) und (2.35) deutlich. Sie legt nun auch eine inverse Matrix $\epsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$ nahe, die durch

$$(2.37) \quad \sum_{\vec{k}''} \epsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}'', \omega) \epsilon(\vec{q}+\vec{k}'', \vec{q}+\vec{k}', \omega) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'},$$

$$\text{oder kurz} \quad \underline{\epsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega) \underline{\epsilon}(\vec{q}, \omega) = 1$$

definiert ist.

Mit ihrer Hilfe können wir (2.33) nach V_{tot} auflösen

$$(2.38) \quad V_{\text{tot}}(\vec{q}+\vec{k}, \omega) = \sum_{\vec{k}''} \epsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}'', \omega) V_{\text{ext}}(\vec{q}+\vec{k}'', \omega).$$

2.4.2 Die Hartree-Fock-Näherung für die DEK

Wird die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem induzierten Feld im übrigen Teil des Mediums als sehr schwach angenommen, kann die inverse DEK durch den Ausdruck

$$(2.39) \quad \epsilon_{\text{HF}}^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} - \frac{4\pi}{|\vec{q}+\vec{k}|^2} \alpha(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$$

approximiert werden (Hartree-Fock-inverse DEK). Die Bezeichnung Hartree-Fock kommt daher, daß die Hartree-Fock-Energie des Grundzustandes auf dieselbe Weise wie $\epsilon_{\text{HF}}^{-1}$ bestimmt wird.

Ein Vorteil der Methode des selbstkonsistenten Feldes besteht darin, daß in ihr die Wirkung des induzierten Felds auf das Medium berücksichtigt wird. Um die Unterschiede zwischen SCF- und HF-Näherung besser zu verstehen, entwickeln wir $\epsilon_{\text{SCF}}^{-1}$ nach der Polarisisation $\underline{\alpha}$:

$$(2.40) \quad \epsilon_{\text{SCF}}^{-1}(\vec{q}, \omega) = \left(1 + \frac{4\pi}{q^2} \underline{\alpha}(\vec{q}, \omega)\right)^{-1}$$

$$= 1 - \frac{4\pi}{q^2} \underline{\alpha}(\vec{q}, \omega) + \left(\frac{4\pi}{q^2} \underline{\alpha}(\vec{q}, \omega)\right)^2 - \left(\frac{4\pi}{q^2} \underline{\alpha}(\vec{q}, \omega)\right)^3 + \dots$$

Der Vergleich von (2.39) mit (2.40) zeigt, daß $\epsilon_{\text{HF}}^{-1}$ dann eine gute Approximation für ϵ^{-1} darstellt, wenn die Eigenwerte von $\frac{4\pi}{q^2} \underline{\alpha}(\vec{q}, \omega)$ klein gegen eins sind.

2.5 Zusammenhang der DEK mit anderen physikalischen Erscheinungen *)

2.5.1 Theorem über die Energie des Grundzustandes

In einem Vielteilchensystem läßt sich im Grundzustand der Energiebeitrag $E_{0,II}$, der von der individuellen Coulombwechselwirkung herrührt, als

$$(2.41) \quad E_{0,II} = \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{|\vec{q}|^2} [\langle \phi_{n_0} | \rho(\vec{q}') \rho^+(\vec{q}') | \phi_{n_0} \rangle - Z]$$

schreiben. Im wesentlichen ist er durch den statischen Wert der Dichte-Dichte-Korrelation bestimmt, der sich seinerseits wieder durch den Imaginärteil der inversen mikroskopischen DEK ausdrücken läßt.

$$(2.42) \quad \text{Im } \epsilon^{-1}(\vec{q}', \vec{q}', \omega) = - \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{q}'|^2} \sum_{n \neq n_0} [\langle \phi_{n_0} | \rho(\vec{q}') | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \rho^+(\vec{q}') | \phi_{n_0} \rangle^*]$$

$$\delta(\epsilon_n - \epsilon_{n_0} - \hbar\omega) - \langle \phi_{n_0} | \rho^+(\vec{q}') | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \rho(\vec{q}') | \phi_{n_0} \rangle \delta(\epsilon_n - \epsilon_{n_0} + \hbar\omega)]$$

Im Unterschied zum Abschnitt 2.3 ist der Ausbreitungsvektor $\vec{q}'$ unbeschränkt. Integriert man beide Seiten von (2.42)

über ω , zwischen $\omega = 0$ und $\omega \rightarrow \infty$, so erhält man unter Beachtung

*) H. Bross: Vorlesungen in Festkörperphysik

von $\epsilon_n > \epsilon_{n^0}$ und der Vollständigkeitsrelation

$\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1$ den Ausdruck

$$(2.43) \quad \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} \epsilon^{-1}(\vec{q}', \vec{q}', \omega) = -\frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{q}'|^2} [\langle \phi_{n^0} | \rho(\vec{q}') \rho^\dagger(\vec{q}') | \phi_{n^0} \rangle - \\ | \langle \phi_{n^0} | \rho(\vec{q}') | \phi_{n^0} \rangle |^2] .$$

Und Gl. (2.41) bekommt die Gestalt

$$(2.44) \quad E_{O,II} = - \sum_{\vec{q}'} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} \epsilon^{-1}(\vec{q}', \vec{q}', \omega) + \frac{2\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{q}'|^2} * \right. \\ \left. [Z - | \langle \phi_{n^0} | \rho(\vec{q}') | \phi_{n^0} \rangle |^2] \right\} .$$

$E_{O,II}$ ist also im wesentlichen durch den Imaginärteil von $\epsilon^{-1}(\vec{q}', \vec{q}', \omega)$ bestimmt.

Da die Coulombsche Wechselwirkung u.a. die kinetische Energie der Teilchen ändert, kann man nicht einfach zu der Energie des Grundzustandes des Systems ohne Wechselwirkung den Energiebeitrag $E_{O,II}$ hinzuaddieren, um die Gesamtenergie des Grundzustandes E_0 zu bekommen. Das heißt, der Grundzustand $|\phi_{n^0}\rangle$ sowie die Energie E_0 sind von dem Quadrat der Elektronenladung e^2 abhängig.

Um die Gesamtenergie E_0 zu erhalten, ist eine auf Pauli zurückgehende Idee nützlich. Und zwar betrachten wir Vielteilchenprobleme, deren Hamiltonoperator in der Form

$$(2.45) \quad \tilde{H}(g) := H_I + gH_{II} \quad \text{mit} \quad E_{O,II}(g) = \langle \phi_{n^0}(g) | gH_{II} | \phi_{n^0}(g) \rangle$$

geschrieben werden kann. Hierbei ist g ein Parameter, der ein Maß für die Coulombsche Wechselwirkung der Teilchen ist (z.B. $g = e^2$). Es gilt also

$$(2.46) \quad E_O(g) = \langle \phi_{n^0}(g) | \tilde{H}(g) | \phi_{n^0}(g) \rangle$$

Wir differenzieren (2.46) formal nach g und beachten, daß der Grundzustand $|\phi_{n^0}(g)\rangle$ die Eigenfunktion von $\tilde{H}(g)$ zur Energie $E_O(g)$ ist:

$$(2.47) \quad \tilde{H}(g) | \phi_{n^0}(g) \rangle = E_O(g) | \phi_{n^0}(g) \rangle \quad \text{mit} \quad \langle \phi_{n^0}(g) | \phi_{n^0}(g) \rangle = 1$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} (2.48) \quad \frac{dE_O(g)}{dg} &= \langle \phi_{n^0}(g) | H_{II} | \phi_{n^0}(g) \rangle \\ &= \frac{1}{g} \langle \phi_{n^0}(g) | gH_{II} | \phi_{n^0}(g) \rangle \\ &= \frac{1}{g} E_{O,II}(g) \end{aligned}$$

Wir integrieren diese Gleichung über g und erhalten die Gesamtenergie des Grundzustandes

$$(2.49) \quad E_O(g) = E_O(0) + \int_0^g g'^{-1} E_{O,II}(g') dg' .$$

Hierbei bezeichnet $E_0(0)$ die Energie des Grundzustandes des Vielteilchensystems ohne individuelle Wechselwirkung der Teilchen und ist gegeben durch

$$(2.50) \quad E_0(0) = \sum_k \theta(E_F - \epsilon_k) \epsilon_k \quad ,$$

wobei die ϵ_k durch

$$\hbar \langle \vec{r} | k \rangle = \epsilon_k \langle \vec{r} | k \rangle \quad \text{mit} \quad \hbar = \frac{p^2}{2m} + W^0(\vec{r})$$

bestimmt sind.

2.5.2 Streuung geladener Teilchen in einem Vielelektronensystem

Die Bornsche Streutheorie liefert in niedrigster Ordnung für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt, pro Raumwinkel- und Energieeinheit

$$(2.51) \quad \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \left(\frac{M}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{k'}{k} \sum_f |\langle \vec{k}' f | H' | \vec{k} i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

$|\vec{k} i\rangle$ und $|\vec{k}' f\rangle$ bezeichnen den Anfangs- und Endzustand des Vielteilchensystems; E_i und E_f die zugehörige Gesamtenergie. M ist die Masse eines gestreuten Teilchens, $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ sind die Ausbreitungsvektoren vor und nach dem Stoß. Die zugehörigen Wellenfunktionen der Teilchen werden in der Form

$$(2.52) \quad |\vec{k} i\rangle = e^{i\vec{k}\vec{\xi}} |\phi_{n^0}\rangle \quad |\vec{k}' f\rangle = e^{i\vec{k}'\vec{\xi}} |\phi_n\rangle$$

angenommen, wobei $\vec{\xi}$ den Ortsvektor des einfallenden Teilchens bezeichnet. Es gilt dann

$$(2.53) \quad E_i = E_{n^0} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2M} \quad E_f = \epsilon_n + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2M}$$

Falls Qe die Ladung eines gestreuten Teilchens ist, dann ist die Störladung durch

$$(2.54) \quad \tilde{\sigma}(\vec{r}) = Qe \delta(\vec{r} - \vec{\xi})$$

gegeben. Der Operator $\tilde{H}'(\vec{\xi})$, der die Wechselwirkung des geladenen Teilchens mit dem Vielteilchensystem beschreibt, ist dann bestimmt durch

$$(2.55) \quad \begin{aligned} \tilde{H}' &= Qe^2 \int \frac{\rho(\vec{r}) \delta(\vec{r}' - \vec{\xi})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' = Qe^2 \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{\xi}|} d^3r \\ &= 4\pi Qe^2 \sum_{\vec{q}} \frac{1}{|\vec{q}|^2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{\xi}} \rho(\vec{q}) . \end{aligned}$$

Für die Matrixelemente des Operators $\tilde{H}'$ findet man somit

$$(2.56) \quad \begin{aligned} \langle \vec{k}' f | \tilde{H}' | \vec{k} i \rangle &= 4\pi Qe^2 \sum_{\vec{q}} \frac{1}{|\vec{q}|^2} \int e^{i(\vec{k} + \vec{q} - \vec{k}') \cdot \vec{\xi}} d^3\xi \langle \phi_n | \rho(\vec{q}) | \phi_{n^0} \rangle \\ &= 4\pi Qe^2 \sum_{\vec{q}} \frac{1}{|\vec{q}|^2} \langle \phi_n | \rho(\vec{q}) | \phi_{n^0} \rangle \delta_{\vec{k} + \vec{q}, \vec{k}'} \end{aligned}$$

und die Gleichung (2.51) bekommt die Gestalt

$$(2.57) \quad \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \left(\frac{M}{2\pi\hbar} \right)^2 (4\pi e^2)^2 \frac{k'}{k} \sum_n \left| \sum_{\vec{q}} \frac{1}{|\vec{q}|^2} \langle \phi_n | \rho(\vec{q}) | \phi_{n^0} \rangle \delta_{\vec{k}+\vec{q}, \vec{k}'} \right|^2 * \\ \delta(\epsilon_n - \epsilon_{n^0} + \frac{\hbar^2 \vec{k}'^2}{2M} - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2M})$$

Bei festem Energie- und Impulsübertrag

$$(2.58) \quad \hbar\omega = \frac{\hbar^2 \vec{k}'^2}{2M} - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2M} \quad \hbar\vec{p} = \hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k}$$

erhält man

$$(2.59) \quad \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \left(\frac{M}{2\pi\hbar} \right)^2 (4\pi e^2)^2 \frac{|\vec{k}+\vec{p}|}{|\vec{k}|} \frac{1}{|\vec{p}|^4} \sum_n \langle \phi_n | \rho^+(\vec{p}) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \rho(\vec{p}) | \phi_{n^0} \rangle * \\ \delta(\epsilon_n - \epsilon_{n^0} + \hbar\omega)$$

Nun ist aber gemäß (2.42)

$$(2.60) \quad \text{Im} \epsilon^{-1}(\vec{p}, \vec{p}, \omega) = 4\pi^2 e^2 \frac{1}{|\vec{p}|^2} \sum_{n \neq n^0} \langle \phi_{n^0} | \rho^+(\vec{p}) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \rho(\vec{p}) | \phi_{n^0} \rangle *$$

$$\delta(\epsilon_n - \epsilon_{n^0} + \hbar\omega) \quad \text{falls } \omega < 0$$

$$(2.61) \quad \text{Im} \epsilon^{-1}(-\vec{p}, -\vec{p}, -\omega) = -4\pi^2 e^2 \frac{1}{|\vec{p}|^2} \sum_{n \neq n^0} \langle \phi_{n^0} | \rho^+(\vec{p}) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \rho(\vec{p}) | \phi_{n^0} \rangle *$$

$$\delta(\epsilon_n - \epsilon_{n^0} + \hbar\omega) \quad \text{falls } \omega > 0$$

Man beachte, daß $\Omega = 1$ gesetzt wurde.

Es gilt somit

$$(2.62) \quad \frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega} = \begin{cases} \left(\frac{MQe}{\pi \hbar} \right)^2 \frac{|\vec{k} + \vec{p}|}{|\vec{k}|} \frac{1}{p^2} \operatorname{Im} \epsilon^{-1}(\vec{p}, \vec{p}, \omega) & \text{für } \omega < 0 \\ - \left(\frac{MQe}{\pi \hbar} \right)^2 \frac{|\vec{k} + \vec{p}|}{|\vec{k}|} \frac{1}{p^2} \operatorname{Im} \epsilon^{-1}(-\vec{p}, -\vec{p}, -\omega) & \text{für } \omega > 0 \end{cases}$$

Der doppelt differentielle Streuwirkungsquerschnitt ist also im wesentlichen durch die Diagonalelemente des Imaginärteils der inversen mikroskopischen DEK bestimmt. Da er u.a. den Energieverlust eines geladenen Teilchens bei einem Streuexperiment bestimmt, nennt man die Größe $\operatorname{Im} \epsilon^{-1}(\vec{p}, \vec{p}, \omega)$ oft auch Energieverlustfunktion.

2.5.3 Plasmaschwingungen

Aus Gl. (2.38) entnimmt man, daß ein großer Wert der DEK ($|\epsilon(\vec{q} + \vec{k}, \vec{q} + \vec{k}', \omega)| \gg 1$), für einen bestimmten Wert des Tripels $\vec{q} + \vec{k}, \vec{q} + \vec{k}'$ und ω , eine starke Abschirmung des äußeren Feldes durch das induzierte Feld bedeutet. Ist umgekehrt die DEK besonders klein, so bewirkt ein infinitesimal kleines äußeres Feld ein großes effektives Feld. Das System regt sich selbst an. So sind kollektive Anregungen in einem Festkörper auch möglich, wenn alle Fourierkoeffizienten $V_{\text{ext}}(\vec{q} + \vec{k}', \omega)$ verschwinden,

was gleichbedeutend mit

$$(2.48) \quad \sum_{\vec{k}'} \varepsilon(\vec{q} + \vec{k}'', \vec{q} + \vec{k}', \omega) v_{\text{tot}}(\vec{q} + \vec{k}', \omega) = 0 \quad \text{für alle } \vec{k}''$$

ist. Die Säkulargleichung dieses homogenen Gleichungssystems

$$(2.49) \quad \text{Det } \varepsilon(\vec{q} + \vec{k}'', \vec{q} + \vec{k}', \omega) = 0$$

liefert die Dispersionsrelationen $\omega = \omega(\vec{q})$ für die Plasmaschwingungen.

2.5.4 Gitterbaufehler

In einem Realkristall gibt es eine Vielzahl von Gitterbaufehlern. Die bekanntesten von ihnen sind:

i) Substitutionelle Fremdatome

Hier sind einzelne Gitterplätze mit einem andersartigen Atom besetzt.

ii) Leerstellen

Ein Gitterplatz ist unbesetzt.

iii) Zwischengitteratome

Ein zusätzliches Atom befindet sich auf einem Platz, der nicht durch die Gitterstruktur definiert ist.

iv) Versetzungen

Durch spezielle Verschiebungsfelder wird die periodische Anordnung der Gitterbausteine verändert.

Nimmt man an, daß die Lage dieser Punktdefekte zeitlich stationär ist, so kann die Abschirmung des Störpotentials von Gitterbaufehlern V_{Defekt} durch Kristallelektronen gemäß

$$(2.63) \quad V_{\text{tot}}(\vec{q}+\vec{k}, \omega=0) = \sum_{\vec{k}''} \epsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}'', \omega=0) V_{\text{Defekt}}(\vec{q}+\vec{k}'', \omega=0)$$

für alle $\vec{k}$

beschrieben werden. Dieses abgeschirmte Störpotential V_{tot} ist für die Störung der Kristallelektronen verantwortlich und bestimmt dadurch z.B. den elektrischen Widerstand, der den Gitterbaufehlern zuzuschreiben ist.

3. MAPW-ANSATZFUNKTIONEN

Beim MAPW-Verfahren (Modified Augmented Plane Wave) werden die Einteilchenfunktionen in der Form

$$(3.1) \quad \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}_j} v(\vec{k}, \vec{k}_j) e^{i(\vec{k} + \vec{k}_j) \cdot \vec{r}} + \Theta(r_0 - |\vec{r}|) \sum_{\ell=0}^L (2\ell+1) i^\ell \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} n_{\ell\nu} \cdot \left\{ \sum_S A_{S\ell\nu} R_{S\ell}(r) - \sum_{\vec{k}_j} v(\vec{k}, \vec{k}_j) y_{\ell\nu}((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) j_\ell(|\vec{k} + \vec{k}_j|r) \right\} y_{\ell\nu}(\vec{r}^0)$$

angesetzt (Bross 1964-1968).

Dabei bezeichnet n den Bandindex, $\vec{k}_j$ reziproke Gittervektoren, $j_\ell(|\vec{k} + \vec{k}_j|r)$ sphärische Besselfunktionen, $\Theta(x)$ die Heaviside-Funktion, r_0 den Radius der einbeschriebenen Kugel. $y_{\ell\nu}$ sind die auf der Einheitssphäre in $\mathbb{R}^3$ definierten reellen Kugelflächenfunktionen

$$(3.2) \quad Y_{\ell\nu}(\theta, \varphi) := \begin{cases} \frac{(\ell-m)!}{\ell!} P_\ell^m(\cos\theta) \cos m\varphi & \nu = 2m+1; m = 0 \dots \ell \\ \frac{(\ell-m)!}{\ell!} P_\ell^m(\cos\theta) \sin m\varphi & \nu = 2m; m = 1 \dots \ell \end{cases}$$

(θ, φ) sind die sphärischen Polarkoordinaten von $\vec{r}^0 := \vec{r}/r$.

Die zugeordneten Kugelfunktionen P_ℓ^m sind definiert durch

$$(3.3) \quad P_\ell^m(u) = \frac{(-1)^{\ell}}{2^{\ell} \ell!} (1-u^2)^{m/2} \frac{d^m}{du^m} \frac{d^{\ell}}{du^{\ell}} (1-u^2)^{\ell} \quad \text{mit } u = \cos\theta.$$

Die $Y_{\ell v}$ genügen den Orthogonalitätsrelationen

$$(3.4) \quad \int Y_{\ell v}(\hat{r}^0) Y_{\ell', \mu}(\hat{r}^0) d\hat{r}^0 = \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{1}{n_{\ell v}} \delta_{\ell\ell'} \delta_{\mu\nu},$$

mit

$$(3.5) \quad n_{\ell v} := \begin{cases} 1 & v = 1 \quad (m = 0) \\ \frac{2(\ell!)^2}{(\ell-m)!(\ell+m)!} & v = 2m, v = 2m+1 \quad \text{mit } m = 1, \dots, \ell \end{cases}$$

Die $R_{n\ell}$ sind diejenigen Lösungen der Radialdifferentialgleichung

$$(3.6) \quad \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + E - V_{\text{Sph}}(r) \right] R_{\ell}(E, r) = 0,$$

die bei $r=0$ regulär bleiben. Im allgemeinen betrachtet man zu festem ℓ mehrere Lösungen mit verschiedenen Energien $E_{S\ell}$, (Zu Einzelheiten siehe Bross et al (1970)).

Die Entwicklungskoeffizienten $V(\vec{k}, \vec{k}_j)$ und $A_{S\ell v}$ sind noch den Stetigkeitsbedingungen

$$(3.7) \quad \sum_{\vec{k}_j} V(\vec{k}, \vec{k}_j) Y_{\ell v}((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{k}_j| r_0) = \sum_S A_{S\ell v} R_{S\ell}(r_0)$$

$$\sum_{\vec{k}_j} V(\vec{k}, \vec{k}_j) Y_{\ell v}((\vec{k} + \vec{k}_j)^0) \frac{d}{dr} j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{k}_j| r) \Big|_{r_0} = \sum_S A_{S\ell v} \frac{d}{dr} R_{S\ell}(r) \Big|_{r_0}$$

$$\ell = 0 \dots L, \quad v = 1, \dots, 2\ell+1$$

unterworfen.

Die Zahl der Bedingungen ist

$$(3.8) \quad n_b = 2 \sum_{\ell=0}^L (2\ell+1) = 2(L+1)^2.$$

Im Gegensatz zur APW Methode sind die Wellenfunktionen $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ im gesamten Raum stetig differenzierbar. Sie zeigen auch das Translationsverhalten (2.30). Zur Berechnung der Entwicklungskoeffizienten $A_{S\ell v}$ und $V(\vec{k}, \vec{k}_j)$ wird das Extremalprinzip der Quantenmechanik benutzt, wobei die Nebenbedingungen durch Lagrangesche Parameter berücksichtigt werden. Dieses Vorgehen liefert ein allgemeines Eigenwertproblem, dessen Dimension sich durch die Elimination der Nebenbedingungen auf

$$(3.9) \quad R_{\text{eff}} = N_v + \sum_{\ell=0}^L (S_\ell - 2)(2\ell+1)$$

verkürzt. Dabei ist N_v die Zahl der Koeffizienten V, S_ℓ die Zahl der Radialfunktionen $R_{S\ell}$ für den Bahndrehimpuls ℓ . Dementsprechend ist in Gl.(2.34) über $n' \leq R_{\text{eff}}$ zu summieren.

Ein Programmpaket zur Berechnung von $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ gemäß Gl. (3.1), von $\epsilon_{n\vec{k}}$ und $\text{grad } \epsilon_{n\vec{k}}$ für ein kfz Raumgitter und beliebigen $\vec{k}$ -Vektor stand zur Verfügung.

Wegen

$$(3.10) \quad \psi_{n, \underline{\alpha}\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\underline{\alpha}^{-1}\vec{r})$$

$$(3.11) \quad \epsilon_{n, \underline{\alpha}\vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}},$$

wobei $\underline{\alpha}$ ein Symmetrieelement der Punktgruppe O_h ist, genügt es, $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ und $\epsilon_{n\vec{k}}$ aus einem irreduziblen Bereich der Brillouin Zone zu kennen. Durch (3.10) und (3.11) kann man dann $\epsilon_{n\vec{k}}$ und $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ in die ganze BZ fortsetzen. Auf die Symmetrioperationen $\underline{\alpha}$ werden wir im nächsten Abschnitt näher eingehen.

4. $\vec{k}$ -RAUM INTEGRATION UND FERMIENERGIE

Wie aus (2.34) ersichtlich ist, erfordert die Berechnung der DEK $\varepsilon(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$ sowohl eine Integration über die Wellenvektoren $\vec{k}$ aus der ersten Brillouin Zone (BZ_1) als auch eine Summation über die Bänder n und n' . Während der Bandindex n nur über besetzte Bänder läuft, muß bei n' sowohl über besetzte als auch unbesetzte Bänder summiert werden. Unter Verwendung der Born-von Kármánschen Randbedingungen

$$(4.1) \quad F(\vec{r}+N_i \vec{a}_i) = F(\vec{r}) \quad \text{für } i = 1, 2, 3$$

hat man im quasikontinuierlichen Grenzfall $N_i \rightarrow \infty$ die Entsprechung:

$$(4.2) \quad \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k} \in BZ_1} (...) \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{BZ_1} d^3k (...) .$$

Da wir uns in dieser Arbeit für den langwelligen Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ interessieren, können wir ohne weiteres für $\vec{k} \neq 0$ in Gl. (2.34) den Wert $q = 0$ einsetzen und erhalten unter Berücksichtigung von (4.2) den Ausdruck

$$(4.3) \quad \varepsilon(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} - \frac{8\pi e^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\vec{k}|^2} \sum_{nn'} \int_{BZ_1} d^3k \Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) * \\ \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{k}\vec{r}} | n'\vec{k} \rangle \langle n'\vec{k} | e^{i\vec{k}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \left\{ \frac{1}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} + \right. \\ \left. \frac{1}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right\} .$$

Da die numerische Berechnung des Integranden Gl. (4.3) zeit-
aufwendig ist, scheint es zweckmäßig die Integration über die
erste Brillouin-Zone auf einen Teil der BZ_1 zu reduzieren.
Für ein kfz Raumgitter (Cu) ist der irreduzible Teil IB ein
48.tel der BZ_1 .

4.1 Reduktion der $\vec{k}$ -Raum Integration auf IB

Auszuwerten sind Integrale der Form

$$(4.4) \quad I = \int_{BZ_1} d^3k \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{K}\vec{r}} | n'\vec{k} \rangle \langle n'\vec{k} | e^{i\vec{K}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} \pm \hbar\omega \pm i\hbar/\tau},$$

Seien $\mathcal{D}_O$ die irreduzible Darstellung Γ_{15} der kubischen
Punktgruppe O_h , $\underline{\alpha}$ ein Element aus $\mathcal{D}_O$ (nicht zu ver-
wechseln mit der Polarisation $\alpha(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', \omega)$) und g_O die
Ordnung von O_h (g_O : Anzahl der Elemente von $\mathcal{D}_O$), dann folgt

$$(4.5) \quad I = \sum_{\underline{\alpha} \in \mathcal{D}_O} \int_{IB} d^3k \langle n, \underline{\alpha} \vec{k} | e^{-i\vec{K}\vec{r}} | n', \underline{\alpha} \vec{k} \rangle \langle n', \underline{\alpha} \vec{k} | e^{i\vec{K}'\vec{r}} | n, \underline{\alpha} \vec{k} \rangle \cdot$$

$$\frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n, \underline{\alpha} \vec{k}})}{\epsilon_{n, \underline{\alpha} \vec{k}} - \epsilon_{n', \underline{\alpha} \vec{k}} \pm \hbar\omega \pm i\hbar/\tau}.$$

Wegen der Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktionen und der
Energien (3.10) und (3.11) gilt weiter

$$(4.6) \quad I = \sum_{\underline{\alpha} \in \mathcal{D}_O} \int_{IB} d^3k \langle n\vec{k} | e^{-i\underline{\alpha}^{-1}\vec{K}\vec{r}} | n'\vec{k} \rangle \langle n'\vec{k} | e^{i\underline{\alpha}^{-1}\vec{K}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \cdot$$

$$\frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} \pm \hbar\omega \pm i\hbar/\tau}.$$

Im Unterschied zu Gl. (4.5) wird die Symmetrioperation $\underline{\alpha}$ in Gl. (4.6) nicht mehr auf den Wellenvektor $\vec{k}$ sondern auf die reziproken Gittervektoren $\vec{K}$ und $\vec{K}'$ angewandt. Dies ermöglicht uns in manchen Fällen die Summe über $\underline{\alpha}$ weiter zu vereinfachen.

Sei $G(\vec{K}, \vec{K}')$ eine Untergruppe von O_h und $\mathcal{D}(\vec{K}, \vec{K}')$ eine irreduzible Darstellung von $G(\vec{K}, \vec{K}')$ bestehend aus jenen Elementen $\underline{\alpha}$ ($\underline{\alpha} \in \mathcal{D}_0$), welche das Paar $(\vec{K}, \vec{K}')$ in sich selbst überführen:

$$(4.7) \quad \mathcal{D}(\vec{K}, \vec{K}') := \{ \underline{\alpha} \in \mathcal{D}_0 \mid (\underline{\alpha} \vec{K}, \underline{\alpha} \vec{K}') = (\vec{K}, \vec{K}') \} ,$$

und $g(\vec{K}, \vec{K}')$ die Ordnung von $G(\vec{K}, \vec{K}')$. $G(\vec{K}, \vec{K}')$ nennt man auch "Gruppe von $(\vec{K}, \vec{K}')$ ".

Weiter führen wir eine geordnete Menge von Paaren von $\vec{K}$ -Vektoren, den sog. Stern von $(\vec{K}, \vec{K}')$, durch

$$(4.8) \quad M(\vec{K}, \vec{K}') := \{ \vec{K}, \vec{K}' \} \cup \{ \vec{K}_1, \vec{K}_2 \mid (\vec{K}_1, \vec{K}_2) = (\underline{\alpha} \vec{K}, \underline{\alpha} \vec{K}') + (\vec{K}, \vec{K}'), \underline{\alpha} \in \mathcal{D}_0 \}$$

und eine Teilmenge der Gruppe $\mathcal{D}_0$ durch

$$(4.9) \quad N(\vec{K}, \vec{K}') := \{ 1 \} \cup \{ \underline{\alpha} \in \mathcal{D}_0 \mid (\underline{\alpha} \vec{K}, \underline{\alpha} \vec{K}') + (\vec{K}, \vec{K}') \}$$

ein. Die Zahl der Elemente von $M(\vec{K}, \vec{K}')$ bzw. $N(\vec{K}, \vec{K}')$ sei $m(\vec{K}, \vec{K}')$.

Es gilt dann:

$$(4.10) \quad \forall \underline{\alpha} \in \mathcal{D}_0, \quad \exists \underline{\alpha}_1 \in \mathcal{D}(\vec{K}, \vec{K}'), \quad \exists \underline{\alpha}_2 \in N(\vec{K}, \vec{K}') \text{ mit}$$

$$\underline{\alpha} = \underline{\alpha}_1 \cdot \underline{\alpha}_2 \quad \text{und} \quad g_0 = g(\vec{K}, \vec{K}') m(\vec{K}, \vec{K}')$$

oder kürzer

$$(4.11) \quad \mathcal{D}_0 = \mathcal{D}(\vec{K}, \vec{K}') N(\vec{K}, \vec{K}').$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
 (4.12) \quad I &= \sum_{\underline{\alpha}_1 \in \mathcal{D}(\vec{K}, \vec{K}')} \sum_{\underline{\alpha}_2 \in N(\vec{K}, \vec{K}')} \int_{IB} d^3k < n\vec{k} | e^{-i\underline{\alpha}_2^{-1} \underline{\alpha}_1^{-1} \vec{K} \vec{r}} | n'\vec{k} > < n'\vec{k} | * \\
 &\quad e^{i\underline{\alpha}_2^{-1} \underline{\alpha}_1^{-1} \vec{K} \vec{r}} | n\vec{k} > \frac{\Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}})}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}} \pm \hbar\omega \pm i\hbar/\tau} \\
 &= g(\vec{K}, \vec{K}') \sum_{\underline{\alpha}_2 \in N(\vec{K}, \vec{K}')} \int_{IB} d^3k < n\vec{k} | e^{-i\underline{\alpha}_2^{-1} \vec{K} \vec{r}} | n'\vec{k} > < n'\vec{k} | e^{i\underline{\alpha}_2^{-1} \vec{K}' \vec{r}} | n\vec{k} > * \\
 &\quad \frac{\Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}})}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}} \pm \hbar\omega \pm i\hbar/\tau} \\
 &= \frac{g_0}{m(\vec{K}, \vec{K}')} \sum_{(\vec{K}'', \vec{K}''') \in M(\vec{K}, \vec{K}')} \int_{IB} d^3k < n\vec{k} | e^{-i\vec{K}'' \vec{r}} | n'\vec{k} > < n'\vec{k} | e^{i\vec{K}''' \vec{r}} | n\vec{k} > * \\
 &\quad \frac{\Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}})}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}} \pm \hbar\omega \pm i\hbar/\tau} .
 \end{aligned}$$

Es genügt also die Kenntnis der Matrixelemente mit $(\vec{K}, \vec{K}')$ aus $M(\vec{K}, \vec{K}')$. Diese Symmetriebetrachtung erlaubt es, die Rechenzeit für die Größen I um einen Faktor $g_0/m(\vec{K}, \vec{K}')$ zu verringern.

Als Beispiel betrachten wir $\vec{K} = \vec{K}' = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$. Es ist dann

$$g(\vec{K}, \vec{K}) = 6 \quad \text{und} \quad m(\vec{K}, \vec{K}) = 8 .$$

Die Symmetrieoperationen $\underline{\alpha}$ der Darstellung $\mathcal{D}(\vec{k}, \vec{k})$ der kleinen Gruppe $G(\vec{k}, \vec{k})$ sind die 6 Permutationsmatrizen:

$$\underline{\alpha} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Der Stern von $\vec{k}$ ist

$$M(\vec{k}, \vec{k}) = \{ (1, 1, 1), (-1, -1, -1), (-1, 1, 1), (1, -1, -1), (-1, -1, 1), (1, 1, -1), (1, -1, 1), (-1, 1, -1) \}, \quad \vec{k} \text{ in Einheiten von } 2\pi/a,$$

und die Menge $N(\vec{k}, \vec{k})$ besteht aus den Elementen

$$\underline{\alpha} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

die Wahl der Elemente von $N(\vec{k}, \vec{k}')$ ist nicht eindeutig, wir haben in diesem Beispiel nur diagonale Matrizen gewählt.

Für den Fall $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)$, $\vec{k}' = \frac{2\pi}{a}(2, 0, 0)$ sind $g(\vec{k}, \vec{k}') = 2$ und $m(\vec{k}, \vec{k}') = 24$.

Für die hochsymmetrischen Richtungen Δ, Σ, Λ sind $g(\vec{k}, \vec{k}) = 8, 4, 6$ und $m(\vec{k}, \vec{k}) = 6, 12, 8$.

Damit ist die $\vec{k}$ -Raum Integration über die BZ_1 auf eine $\vec{k}$ -Raum Integration über den irreduziblen Teil der BZ_1 zurückgeführt. Die Auswertung des Integrals über IB soll im nächsten Abschnitt dargestellt werden.

4.2 $\vec{k}$ -Raum Integration über IB

Unter Verwendung der symbolischen Identität

$$(4.13) \quad \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\eta} = P \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) ,$$

die exakt nur unter einem Integral gültig ist, kann man in

(4.3) Real- und Imaginärteil trennen:

$$(4.14) \quad \text{Im } \varepsilon(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = - \frac{8\pi^2 e^2}{(2\pi)^3} \frac{g_0}{m(\vec{k}, \vec{k}')} \frac{1}{|\vec{k}|^2} \sum_{nn'} \sum_{(\vec{k}'', \vec{k}''') \in M(\vec{k}, \vec{k}')} \quad *$$

$$\int_{\text{IB}} d^3k < n\vec{k} | e^{-i\vec{k}''\vec{r}} | n'\vec{k} > < n'\vec{k} | e^{i\vec{k}'''\vec{r}} | n\vec{k} > \Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) \quad *$$

$$\{ \delta(\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}} - \hbar\omega) - \delta(\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega) \}$$

$$(4.15) \quad \text{Re } \varepsilon(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} - \frac{8\pi e^2}{(2\pi)^3} \frac{g_0}{m(\vec{k}, \vec{k}')} \frac{1}{|\vec{k}|^2} \sum_{nn'} \sum_{(\vec{k}'', \vec{k}''') \in M(\vec{k}, \vec{k}')} \quad *$$

$$P \int_{\text{IB}} d^3k < n\vec{k} | e^{-i\vec{k}''\vec{r}} | n'\vec{k} > < n'\vec{k} | e^{i\vec{k}'''\vec{r}} | n\vec{k} > \Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) \quad *$$

$$\left\{ \frac{1}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}} - \hbar\omega} + \frac{1}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega} \right\} .$$

Der Buchstabe P vor dem Integral bedeutet den Hauptwert des Integrals. Wir werden ihn weglassen und meinen aber stets, wenn es um Gl. (4.15) geht, den Hauptwert des Integrals.

Zu berechnen sind also Integrale der Form

$$(4.16) \quad I_1 = \int_{IB} d^3k \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{k}\vec{r}} | n'\vec{k} \rangle \langle n'\vec{k} | e^{i\vec{k}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega}$$

$$(4.17) \quad I_2 = \int_{IB} d^3k \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{k}\vec{r}} | n'\vec{k} \rangle \langle n'\vec{k} | e^{i\vec{k}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega) \cdot$$

Um die Integrale I_1 und I_2 numerisch auszuwerten, gehen wir so vor:

i) Die erste Brillouin Zone wird in Würfel gleichen Volumens V_C unterteilt, deren Mittelpunkte durch

$$(4.18) \quad \vec{k}_j = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2\ell+1}{2M}, \frac{2m+1}{2M}, \frac{2n+1}{2M} \right) \quad \text{mit } \ell, m, n \in \mathbb{Z} \text{ und } M \text{ gerade}$$

definiert sind. Innerhalb eines Würfels werden die Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$ und die Matrixelemente $\langle n'\vec{k} | e^{i\vec{k}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ jeweils durch eine Potenzreihe um den Würfelmittelpunkt approximiert, die bei den Matrixelementen $\langle n'\vec{k} | e^{i\vec{k}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ nur das erste, bei den Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$ die ersten beiden Glieder umfaßt:

$$(4.19) \quad \begin{aligned} \epsilon_{n\vec{k}} &= \epsilon_{n, \vec{k}_j + \vec{t}} = \epsilon_{n\vec{k}_j} + \vec{t} \nabla \epsilon_{n\vec{k}} |_{\vec{k}=\vec{k}_j} \\ &= \epsilon_{n\vec{k}_j} + \vec{t} \nabla \epsilon_{n\vec{k}_j} \end{aligned}$$

ii) Durch Anwendungen der Symmetrieoperationen $\underline{g} \in \mathcal{D}_O$ läßt sich jeder Würfelmittelpunkt auf den irreduziblen Bereich

projizieren. Auf diese Weise entsteht das Netz von Gitterpunkten, wie es von Bross (1978) vorgeschlagen wurde. Entsprechend der Häufigkeit, mit der die einzelnen Punkte durch Projektion vermittlels der $\underline{\alpha}$ erzeugt werden, sind noch die Gewichtungsfaktoren $w(\vec{k}_j)$ einzuführen, die zweckmäßigerweise gemäß

$$(4.20) \quad \sum_{\vec{k}_j \in IB} w(\vec{k}_j) = 1$$

normiert sind.

Das Problem ist somit zurückgeführt auf die Auswertung der folgenden Integrale

$$(4.21) \quad I_{im} = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} d^3t \, \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}_j} - \vec{t}\vec{V}\epsilon_{n\vec{k}_j}) * \\ \delta(\epsilon_{n\vec{k}_j} - \epsilon_{n'\vec{k}_j} + \vec{t}\vec{V}(\epsilon_{n\vec{k}_j} - \epsilon_{n'\vec{k}_j}) \pm \hbar\omega)$$

$$(4.22) \quad I_{Re} = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} d^3t \, \frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}_j} - \vec{t}\vec{V}\epsilon_{n\vec{k}_j})}{\epsilon_{n\vec{k}_j} - \epsilon_{n'\vec{k}_j} + \vec{t}\vec{V}(\epsilon_{n\vec{k}_j} - \epsilon_{n'\vec{k}_j}) \pm \hbar\omega}.$$

Das Integral I_{im} läßt sich numerisch berechnen (Bross (1978)). und steht als Fortranprogramm DELTHE zur Verfügung.

Um das Integral I_{Re} auszuwerten, folgt der Autor einem Vorschlag von H. Bross (1982).

In Gl. (4.22) ist der Integrand nur von Null verschieden, wenn das Argument der Heaviside-Funktion Θ positiv oder null ist:

$$(4.23) \quad E(t'_1, t'_2, t'_3) = E_F^{-\varepsilon \vec{n} \vec{k}_j} + a_c (\partial_{k_x} \varepsilon \vec{n} \vec{k}_j + \partial_{k_y} \varepsilon \vec{n} \vec{k}_j + \partial_{k_z} \varepsilon \vec{n} \vec{k}_j) - \vec{t}' \cdot \nabla \varepsilon \vec{n} \vec{k}_j \geq 0.$$

Hierbei ist a_c die halbe Kantenlänge des Würfels V_c und

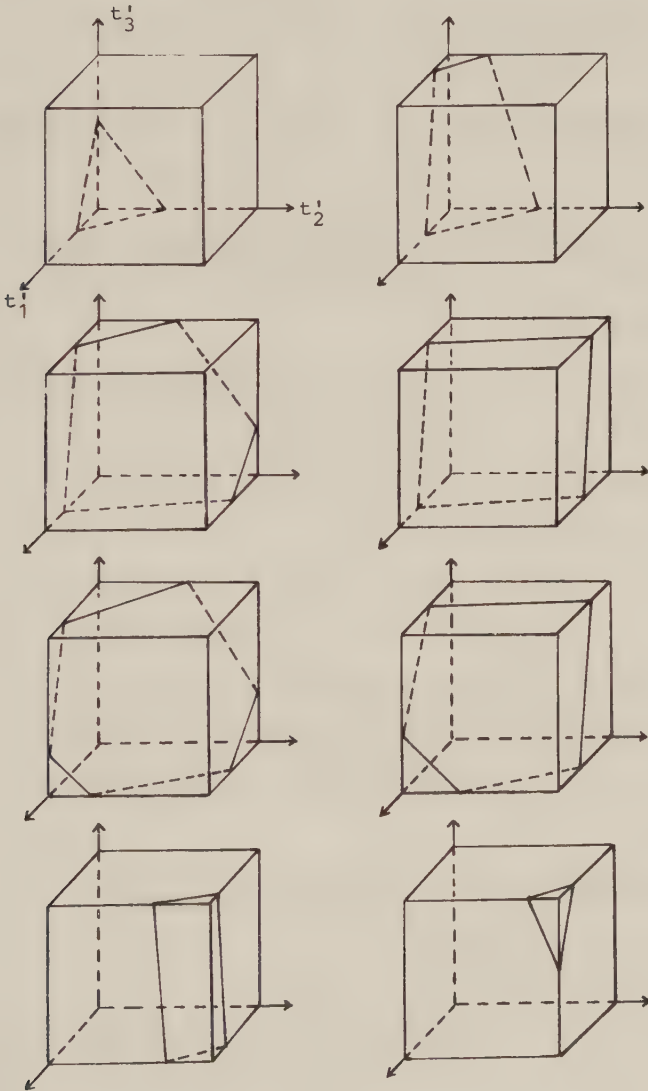
$$t'_i = t_i + a_c, \quad i = 1, 2, 3.$$

Die Gleichung $E(t'_1, t'_2, t'_3) = 0$ definiert eine Ebene.

Sei G_s das Schnittgebilde eines Würfels V_c mit dem Halbraum $E(t'_1, t'_2, t'_3) \geq 0$.

Dieses ist durch die Würfel Flächen und die Ebene $E(t'_1, t'_2, t'_3)$ begrenzt. Die verschiedenen Lagen der Ebene $E(t'_1, t'_2, t'_3) = 0$ innerhalb des Würfels V_c , welche das Schnittgebilde G_s bestimmen, sind in Fig. 4.2 dargestellt.

Fig. 4.2: Lage der Ebene $E(t_1', t_2', t_3') = 0$ innerhalb des Würfels V_C



Mit diesen Überlegungen ist folgendes Integral auszuwerten:

$$(4.24) \quad I_{\text{Re}} = \frac{1}{V_c} \int_{G_s} d^3t' [\epsilon_{n\vec{k}_j} - \epsilon_{n'\vec{k}_j} - a_c (\partial_{k_x} (\epsilon_{n\vec{k}_j} - \epsilon_{n'\vec{k}_j}) + \\ \partial_{k_y} (\epsilon_{n\vec{k}_j} - \epsilon_{n'\vec{k}_j}) + \partial_{k_z} (\epsilon_{n\vec{k}_j} - \epsilon_{n'\vec{k}_j})) + \vec{t}' \cdot \nabla (\epsilon_{n\vec{k}_j} - \epsilon_{n'\vec{k}_j})]^{-1}$$

Zu seiner exakten Auswertung dient das Unterprogramm THDFGEO.

Für den Fall $G_s = V_c$ stand das Unterprogramm REZINT-H. Bross (1978) zur Verfügung.

Das Integral über die im Argument linearisierte Θ -Funktion läßt sich exakt berechnen - THINT2 H. Bross (1978) - .

Der Wert der Fermienergie (2.3) wird durch die Gleichung

$$(4.25) \quad n_e = \frac{Z}{N} = 2 \sum_{\vec{k}_j \in \text{IB}} \sum_n w(\vec{k}_j) \frac{1}{V_c} \int_{V_c} d^3t \Theta (E_F - \epsilon_{n\vec{k}_j} - \vec{t} \cdot \nabla \epsilon_{n\vec{k}_j})$$

festgelegt, wobei n_e die Zahl der Elektronen pro Atom bezeichnet. Bei 10 speziellen $\vec{k}$ -Punkten im irreduziblen Bereich findet man für Cu mit der MAPW-Methode einen Wert für die Fermienergie von -0.383 Ry.

Schließlich geben wir noch eine in dieser Arbeit häufig benutzte Beziehung an; sie lautet

$$(4.26) \quad \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{BZ_1} d^3k f(\vec{k}) = \frac{1}{g_0 \Omega_c} \sum_{\underline{g} \in \mathcal{D}_0} \sum_{\vec{k}_j \in \text{IB}} w(\vec{k}_j) \frac{1}{V_c} \int_{V_c} d^3t f(\vec{k}_j + \vec{t}),$$

wobei f eine beliebige Funktion von $\vec{k}$ ist.

5. $e^{i(\vec{q}+\vec{K})\vec{r}}$ - Matricelemente

Diese Matricelemente sind schon ausführlich von A. Seoud (1983) beschrieben worden. Wir begnügen uns deshalb damit, einige dort nicht behandelte Fragen, wie z.B. den langwelligen Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ und $\vec{K} = 0$, eingehender zu diskutieren. Wenn wir von dem Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ sprechen, meinen wir, daß die Wellenlänge der äußeren Störung bedeutend größer als die Gitterkonstante ist.

5.1 Langwelliger Grenzfall $\vec{q} = 0$

Auszuwerten sind Matricelemente der Form

$$(5.1) \quad \langle n' \vec{k} | e^{i\vec{K}\vec{r}} | n \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \psi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r.$$

Durch Einsetzen von (3.1) in (5.1) erhalten wir

$$(5.2) \quad \langle n' \vec{k} | e^{i\vec{K}\vec{r}} | n \vec{k} \rangle = \sum_{j,j'} V^*(\vec{k}, \vec{K}_j) V(\vec{k}, \vec{K}_j) M_{j,j'} + \\ \sum_{j'} \sum_{slv} V^*(\vec{k}, \vec{K}_{j'}) A_{slv} M_{j',slv} + \\ \sum_{s'l'v'} \sum_j A_{s'l'v'}^* V(\vec{k}, \vec{K}_j) M_{s'l'v',j} + \\ \sum_{s'l'v'} \sum_{slv} A_{s'l'v'}^* A_{slv} M_{s'l'v',slv}.$$

Unter Benutzung des Additionstheorems für die Kugelflächenfunktionen

$$(5.3) \quad P_{\ell}(\vec{r}^0, \vec{r}', 0) = \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} \eta_{\ell\nu} y_{\ell\nu}(\vec{r}^0) y_{\ell\nu}(\vec{r}', 0)$$

lauten die in (5.2) eingeführten Abkürzungen

$$(5.4) \quad M_{j,j} = \delta_{\vec{K}_j + \vec{K} - \vec{K}_j, 0} - \sum_{\ell=0}^L (2\ell+1) P_{\ell}[(\vec{k} + \vec{K}_j)^0 (\vec{k} + \vec{K}_j, -\vec{K})^0] \star$$

$$\frac{4\pi}{\Omega_c} \int_0^{r_0} j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{K}_j|r) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{K}_j, -\vec{K}|r) r^2 dr -$$

$$\sum_{\ell=0}^L (2\ell+1) P_{\ell}[(\vec{k} + \vec{K}_j)^0 (\vec{k} + \vec{K}_j + \vec{K})^0] \star \frac{4\pi}{\Omega_c} \int_0^{r_0} r^2 dr j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{K}_j + \vec{K}|r) \star$$

$$j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{K}_j|r) + \sum_{\ell'=0}^L \sum_{\ell''=0}^L \sum_{\ell''=|\ell-\ell'|}^{\ell+\ell'} \sum_{\nu\nu''} (2\ell'+1)(2\ell'+1)(2\ell''+1) i^{\ell-\ell'+\ell''} \star$$

$$\eta_{\ell\nu} \eta_{\ell'\nu'} \eta_{\ell''\nu''} \int y_{\ell\nu}(\vec{r}^0) y_{\ell'\nu'}(\vec{r}^0) y_{\ell''\nu''}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 \star y_{\ell\nu}[(\vec{k} + \vec{K}_j)^0] \star$$

$$y_{\ell'\nu'}[(\vec{k} + \vec{K}_j)^0] y_{\ell''\nu''}(\vec{K}^0) \frac{1}{\Omega_c} \int_0^{r_0} r^2 dr j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{K}_j|r) j_{\ell'}(|\vec{k} + \vec{K}_j, -\vec{K}|r) \star$$

$$j_{\ell''}(|\vec{K}|r)$$

$$(5.5) \quad M_{S', \ell', \nu', S, \ell, \nu} = \sum_{\ell''=|\ell-\ell'|}^{\ell+\ell'} \sum_{\nu''} (2\ell'+1)(2\ell'+1)(2\ell''+1) i^{\ell-\ell'+\ell''} \eta_{\ell\nu} \eta_{\ell'\nu'} \eta_{\ell''\nu''} \star$$

$$\int y_{\ell\nu}(\vec{r}^0) y_{\ell'\nu'}(\vec{r}^0) y_{\ell''\nu''}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 y_{\ell\nu}(\vec{K}^0) \star$$

$$\frac{1}{\Omega_c} \int r^2 dr R_{S\ell}(r) R_{S', \ell'}(r) j_{\ell''}(|\vec{K}|r)$$

$$\begin{aligned}
 (5.6) \quad M_{j', S \ell v} &= (2\ell+1) \eta_{\ell v} y_{\ell v} [(\vec{k}+\vec{k}_j, -\vec{k})^0] \frac{4\pi}{\Omega_c} \int_0^{r_0} r^2 dr R_{S \ell} (r) j_{\ell} (|\vec{k}+\vec{k}_j, -\vec{k}|r) - \\
 &\sum_{\ell'=0}^L \sum_{\ell''=|\ell-\ell'|}^{\ell+\ell'} \sum_{v, v''} (2\ell+1) (2\ell'+1) (2\ell''+1) i^{\ell-\ell'+\ell''} \eta_{\ell v} \eta_{\ell' v'} \eta_{\ell'' v''} * \\
 &\int y_{\ell v} (\vec{r}^0) y_{\ell' v'} (\vec{r}^0) y_{\ell'' v''} (\vec{r}^0) d\vec{r}^0 y_{\ell v} [(\vec{k}+\vec{k}_j,)^0] y_{\ell'' v''} (\vec{k}^0) * \\
 &\frac{1}{\Omega_c} \int r^2 dr R_{S \ell} (r) j_{\ell} (|\vec{k}+\vec{k}_j, |r) j_{\ell''} (|\vec{k}|r)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (5.7) \quad M_{S', \ell', v', j} &= \frac{4\pi}{\Omega_c} (2\ell'+1) \eta_{\ell' v'} y_{\ell' v'} [(\vec{k}+\vec{k}_j +\vec{k})^0] \int_0^{r_0} r^2 dr R_{S', \ell'} (r) j_{\ell'} (|\vec{k}+\vec{k}_j +\vec{k}|r) - \\
 &\sum_{\ell'=0}^L \sum_{\ell''=|\ell'-\ell'|}^{\ell'+\ell'} \sum_{v, v''} (2\ell'+1) (2\ell'+1) (2\ell''+1) i^{\ell'-\ell'+\ell''} \eta_{\ell' v'} \eta_{\ell' v''} \eta_{\ell'' v''} * \\
 &\int y_{\ell v} (\vec{r}^0) y_{\ell' v'} (\vec{r}^0) y_{\ell'' v''} (\vec{r}^0) d\vec{r}^0 y_{\ell v} [(\vec{k}+\vec{k}_j)^0] y_{\ell'' v''} (\vec{k}^0) * \\
 &\frac{1}{\Omega_c} \int_0^{r_0} r^2 dr R_{S', \ell'} (r) j_{\ell'} (|\vec{k}+\vec{k}_j |r) j_{\ell''} (|\vec{k}|r)
 \end{aligned}$$

Die Auswertung der hier auftretenden Integrale erfolgt wie bei Seoud (1983).

5.2 $e^{i\vec{q}\vec{r}}$ -Matrixelemente für $\vec{q} \rightarrow 0$

Eine wesentliche Rolle bei der Berechnung der longitudinalen mikroskopischen dielektrischen Funktion $\epsilon(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', \omega)$ spielen die Matrixelemente $\langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i(\vec{q}+\vec{K})\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$. Wie wir aus Gl. (2.34) entnehmen, bekommen wir im Falle $\vec{K} = 0, \vec{q} = 0$ für die Elemente $\epsilon(\vec{q}, \vec{q}+\vec{K}', \omega)$ der Dielektrizitätsfunktion jeweils einen unbestimmten Ausdruck der Form $0/0$. Um diesen genauer zu bestimmen, müssen die Matrixelemente

$$\langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_c} \int u_{n', \vec{k}+\vec{q}}^*(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r$$

nach Potenzen in $\vec{q}$ bis zu Gliedern linear in $\vec{q}$ entwickelt werden. Für diesen Grenzübergang stehen drei verschiedene Methoden zur Verfügung:

- i) Die Matrixelemente $\langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ werden numerisch nach Potenzen des Ausbreitungsvektors $\vec{q}$ entwickelt
- ii) Der periodische Anteil der Blochfunktionen $u_{n', \vec{k}+\vec{q}}(\vec{r})$ wird durch eine Linearisierung approximiert
- iii) Man macht von der Schrödinger-Gleichung Gebrauch (siehe Abschnitt 5.2.4).

5.2.1 Numerische Entwicklung von $\langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ nach
Potenzen in $\vec{q}$

Die Entwicklung der Matrixelemente $\langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ bis zur
dritten Potenz in $\vec{q}$ hat die Gestalt

$$(5.8) \quad \langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle = \delta_{n',n} + q_i \alpha_{n',n}^i + q_i q_j \beta_{n',n}^{ij} + q_i q_j q_\ell \gamma_{n',n}^{ij\ell} + O(q^4) .$$

Die linke Seite der Gleichung (5.8) wird direkt durch ein von
H. Bross und A. Seoud erstelltes Programm berechnet, wenn die
Werte von $\vec{q}$ so gewählt werden, daß auch für den Vektor $\vec{k} + \vec{q}$
die MAPW-Wellenfunktionen zur Verfügung stehen. Die vier Unbe-
kannten $\delta_{n',n}, \alpha_{n',n}^i, \beta_{n',n}^{ij}, \gamma_{n',n}^{ij\ell}$ werden dadurch ermittelt, daß
man vier verschiedene Werte für $\vec{q}$ in Gl. (5.8) einsetzt
und das Gleichungssystem löst. Das führt auf

$$(5.9) \quad \delta_{n',n} = \frac{1}{6} \{ 4[I_{n',n}(q_1) + I_{n',n}(-q_1)] - [I_{n',n}(2q_1) + I_{n',n}(-2q_1)] \}$$

$$(5.10) \quad \alpha_{n',n}^i = \frac{1}{12q_1} \{ 8[I_{n',n}(q_1) - I_{n',n}(-q_1)] - [I_{n',n}(2q_1) - I_{n',n}(-2q_1)] \}$$

$$(5.11) \quad \beta_{n',n}^{ij} = \frac{1}{6q_1^2} \{ [I_{n',n}(2q_1) + I_{n',n}(-2q_1)] - [I_{n',n}(q_1) + I_{n',n}(-q_1)] \}$$

$$(5.12) \quad \gamma_{n',n}^{ij\ell} = \frac{1}{12q_1^2} \{ [I_{n',n}(2q_1) - I_{n',n}(-2q_1)] - 2[I_{n',n}(q_1) - I_{n',n}(-q_1)] \} .$$

Dabei sind $\pm q_1$ und $\pm 2q_1$ die vier verschiedenen Werte von $\vec{q}$ und $I_{n'n}(mq_1)$, $m = \pm 1$ und ± 2 , die entsprechenden Werte der Matrixelemente $\langle n' | \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \vec{k} \rangle$. In der Entwicklung (5.8) werden Glieder, welche die vierte und höhere Potenzen in $\vec{q}$ enthalten, vernachlässigt. Die angegebene Beziehung für die Matrixelemente $\alpha_{n'n}$ (5.10) approximiert das lineare Glied in der Entwicklung von $\langle n' | \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \vec{k} \rangle$ (5.8) umso besser, je kleiner q_1 gewählt wird. Allerdings müssen die Blochfunktionen $\langle \vec{r} | n', \vec{k} + \vec{q} \rangle$ auch in den Punkten $\vec{k} + m\vec{q}_1$ bekannt sein. Zu kleine Werte von q_1 bedeuten aber einen Stellenverlust, da wie Gl. (5.10) zeigt, jeweils Differenzen zu bilden sind.

Wegen der Beziehung

$$(5.13) \quad \langle n' | \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \vec{k} \rangle = \langle n \vec{k} | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | n', \vec{k} + \vec{q} \rangle^*$$

muß die Matrix $\underline{\alpha}$ antisymmetrisch sein:

$$(5.14) \quad \alpha_{nn'} = -\alpha_{n'n}$$

Das erlaubt einen teilweisen Test für die numerisch erzielte Genauigkeit dieses Formalismus.

5.2.2 Linearisierung des periodischen Anteils der Blochfunktion

Mit dem periodischen Anteil der Blochfunktion $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ der durch

$$(5.15) \quad \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n),$$

definiert ist, wobei die $\vec{R}_n$ Gittervektoren im Ortsraum sind, erhält man

$$(5.16) \quad \langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} u_{n', \vec{k} + \vec{q}}^*(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r .$$

Aus einer Linearisierung der Blochfunktionen

$$(5.17) \quad u_{n', \vec{k} + \vec{q}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + \vec{q} \cdot \text{grad}_{\vec{k}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

folgt

$$(5.18) \quad \langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle = \delta_{n'n} + \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \vec{q} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{n', \vec{k}}^*(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r .$$

Aus der Normierungseigenschaft der Wellenfunktionen

$$(5.19) \quad \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} u_{n', \vec{k}}^*(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = \delta_{n'n}$$

entnimmt man, daß

$$(5.20) \quad \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} (\vec{\nabla}_{\vec{k}} u_{n', \vec{k}}^*) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = - \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} u_{n', \vec{k}}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r .$$

Dies drückt wiederum aus, daß der in $\vec{q}$ lineare Term in der Entwicklung der Matrixelemente (5.18) antisymmetrisch sein muß.

Diese Eigenschaft dient auch zur Überprüfung der Genauigkeit der Matrixelemente $\alpha_{n'n}$.

Bezeichnet man mit $J_{n'n}^\alpha$ das Integral $\langle u_{n', \vec{k}} | \partial_{k_\alpha} u_{n\vec{k}} \rangle$, wobei ∂_{k_α} die Ableitung nach k_α bedeutet, so kann man mit Hilfe

der Beziehung (5.15)

$$\begin{aligned}
 (5.21) \quad J_{n'n}^\alpha &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} u_{n',k}^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \partial_{k_\alpha} u_{nk}(\vec{r}) d^3r \\
 &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \psi_{n',k}^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \partial_{k_\alpha} \psi_{nk}(\vec{r}) d^3r
 \end{aligned}$$

schreiben. Es gilt dann $\langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | nk \rangle = \delta_{n'n} - \sum_{\alpha=1}^3 q_\alpha J_{n'n}^\alpha$.

Die Ableitung der Wellenfunktion $\psi_{nk}(\vec{r})$ (5.15) nach k_α liefert

$$(5.22) \quad e^{i\vec{k}\vec{r}} \partial_{k_\alpha} u_{nk}(\vec{r}) = \partial_{k_\alpha} \psi_{nk}(\vec{r}) - i x_\alpha \psi_{nk}(\vec{r}),$$

wobei x_α die x_α -Komponente des Ortsvektors $\vec{r}$ ist.

Die Wellenfunktionen $\psi_{nk}(\vec{r})$ werden mit dem MAPW-Variationsverfahren durch (3.1) approximiert. Somit wird

$$\begin{aligned}
 (5.23) \quad e^{i\vec{k}\vec{r}} \partial_{k_\alpha} u_{nk}(\vec{r}) &= \sum_j \partial_{k_\alpha} V(\vec{k}, \vec{k}_j) e^{i(\vec{k} + \vec{k}_j)\vec{r}} + \Theta(r_o - |\vec{r}|) \sum_{\ell, v} (2\ell + 1) i^\ell * \\
 &\quad \eta_{\ell v} y_{\ell v}(\vec{r}^o) \left\{ \sum_S \partial_{k_\alpha} A_{S\ell v} R_{S\ell}(r) - \sum_j \partial_{k_\alpha} V(\vec{k}, \vec{k}_j) y_{\ell v}((\vec{k} + \vec{k}_j)^o) j_\ell(|\vec{k} + \vec{k}_j|r) - \right. \\
 &\quad \left. \sum_j V(\vec{k}, \vec{k}_j) \partial_{k_\alpha} [y_{\ell v}((\vec{k} + \vec{k}_j)^o) j_\ell(|\vec{k} + \vec{k}_j|r)] \right\} - \Theta(r_o - |\vec{r}|) \sum_{\ell, v} (2\ell + 1) i^\ell \eta_{\ell v} * \\
 &\quad y_{\ell v}(\vec{r}^o) i x_\alpha \left\{ \sum_S A_{S\ell v} R_{S\ell}(r) - \sum_j V(\vec{k}, \vec{k}_j) y_{\ell v}((\vec{k} + \vec{k}_j)^o) j_\ell(|\vec{k} + \vec{k}_j|r) \right\}.
 \end{aligned}$$

Einsetzen der Gleichungen (3.1) und (5.23) in Gl. (5.21) liefert

$$\begin{aligned}
 (5.24) \quad J_{n,n}^{\alpha} = & \sum_{jj} F_{jj,j}^{\alpha} V^{*}(\vec{k}, \vec{k}_j) V(\vec{k}, \vec{k}_j) + \sum_{jj} F_{jj,j} V^{*}(\vec{k}, \vec{k}_j) \partial_{k_{\alpha}} V(\vec{k}, \vec{k}_j) + \\
 & \sum_{j'} \sum_{slv} F_{j',slv}^{\alpha} V^{*}(\vec{k}, \vec{k}_j) A_{slv} + \sum_{j'} \sum_{slv} F_{j',slv} V^{*}(\vec{k}, \vec{k}_j) \partial_{k_{\alpha}} A_{slv} + \\
 & S'_{l',v'} \sum_j F_{S'l',v',j}^{\alpha} A^{*}_{S'l',v'} V(\vec{k}, \vec{k}_j) + \\
 & S'_{l',v'} \sum_j F_{S'l',v',j} A^{*}_{S'l',v'} \partial_{k_{\alpha}} V(\vec{k}, \vec{k}_j) + \\
 & S'_{l',v'} \sum_{slv} F_{S'l',v',slv}^{\alpha} A^{*}_{S'l',v'} A_{slv} + \\
 & S'_{l',v'} \sum_{slv} F_{S'l',v',slv} A^{*}_{S'l',v'} \partial_{k_{\alpha}} A_{slv} .
 \end{aligned}$$

Auf die hier eingeführten Abkürzungen $\underline{F}^{\alpha}$ und $\underline{F}$ werden wir in Anhang 1 eingehen.

Um das Integral $J_{n,n}^{\alpha}$ auswerten zu können, müssen noch die Ableitungen der Entwicklungskoeffizienten $V(\vec{k}, \vec{k}_j)$ und A_{slv} nach dem Wellenvektor $\vec{k}$ bestimmt werden, was im nächsten Abschnitt geschehen soll.

5.2.3 Ableitung der Entwicklungskoeffizienten des MAPW-Formalismus in Richtung von $\vec{k}$

Die Entwicklungskoeffizienten $V(\vec{k}, \vec{k}_j)$ und $A_{S\ell v}$ genügen den Stetigkeitsbedingungen (3.7). Setzt man die MAPW-Ansatzfunktionen (3.1) in die Schrödinger-Gleichung ein und addiert dazu die mit den Lagrange-Parametern $\lambda_{\ell v}$ multiplizierten Stetigkeitsbedingungen, so entsteht ein allgemeines algebraisches Eigenwertproblem der Form

$$(5.25) \quad H_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) - \epsilon_{n\vec{k}} S_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) = 0,$$

$$\text{oder kurz } \underline{H}(\vec{k}) \underline{x} = \epsilon(\vec{k}) \underline{S}(\vec{k}) \underline{x}.$$

Die Überlappmatrix $\underline{S}(\vec{k})$ ist für reelle $\vec{k}$ -Vektoren hermetisch und positiv definit. Die Matrizen $\underline{H}(\vec{k})$ und $\underline{S}(\vec{k})$ finden sich ausführlich bei H. Bross et al 1970. Der Rechtseigenvektor $\underline{x}$ besteht aus den Koeffizienten $V(\vec{k}, \vec{k}_j)$, $A_{S\ell v}$ und den Lagrange-Parametern $\lambda_{\ell v}$,

$$\underline{x} = \begin{pmatrix} V \\ A \\ \lambda \end{pmatrix}.$$

Die Ableitung des Gleichungssystems (5.25) nach dem Wellenvektor $\vec{k}$ liefert

$$(5.26) \quad \nabla_{\vec{k}} H_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) - \epsilon_{n\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} S_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) = \\ \nabla_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} S_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) + [\epsilon_{n\vec{k}} S_{ij}(\vec{k}) - H_{ij}(\vec{k})] \nabla_{\vec{k}} x_j(n, \vec{k}).$$

Multipliziert man von links mit der Eigenfunktion $x_i(m, \vec{k})$, so folgt

$$(5.27) \quad x_i(m, \vec{k}) \nabla_{\vec{k}} H_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) - \epsilon_{n\vec{k}} x_i(m, \vec{k}) \nabla_{\vec{k}} S_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) = \\ \nabla_{\vec{k}} \epsilon_{n\vec{k}} x_i(m, \vec{k}) S_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) + (\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{m\vec{k}}) x_i(m, \vec{k}) S_{ij}(\vec{k}) \nabla x_j(n, \vec{k}).$$

Die Eigenfunktionen $x_j(n, \vec{k})$ sind so bestimmt, daß die Gleichung

$$(5.28) \quad x_i(m, \vec{k}) S_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) = \delta_{mn}$$

erfüllt ist.

Bei einem nichtentarteten Energieband n findet man für $n \neq m$

$$(5.29) \quad x_i(m, \vec{k}) S_{ij}(\vec{k}) \nabla x_j(n, \vec{k}) = \\ \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{m\vec{k}}} x_i(m, \vec{k}) [\nabla H_{ij}(\vec{k}) - \epsilon_{n\vec{k}} \nabla S_{ij}(\vec{k})] x_j(n, \vec{k}).$$

Für $m = n$ entnimmt man aus der Normierungseigenschaft (5.28)

$$(5.30) \quad x_i(n, \vec{k}) S_{ij}(\vec{k}) \nabla x_j(n, \vec{k}) = -\frac{1}{2} x_i(n, \vec{k}) \nabla S_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}).$$

Hierbei wurde von der Hermitezität der Matrix $\underline{S}$ und von der Tatsache, daß der Linkseigenvektor $\underline{x}^+$ mit dem Rechtseigenvektor $\underline{x}$ zusammenfällt, Gebrauch gemacht. Um (5.29) nach $\nabla x_j(n, \vec{k})$ auflösen zu können, müssen noch die Nebenbedingungen (3.7), welche die Stetigkeit der Eigenfunktionen und deren Ableitungen gewährleisten, berücksichtigt werden.

Sie können in der Form

$$(5.31) \quad C_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) = 0$$

geschrieben werden. Ihre Ableitung nach dem Wellenvektor $\vec{k}$ lautet

$$(5.32) \quad C_{ij}(\vec{k}) \nabla x_j(n, \vec{k}) = -\nabla C_{ij}(\vec{k}) x_j(n, \vec{k}) .$$

Durch Lösen des aus den Gleichungen (5.29), (5.30) und (5.32) bestehenden Gleichungssystems werden die Ableitungen der Entwicklungskoeffizienten $V(\vec{k}, \vec{k}_j)$ und $A_{S\ell v}$ bestimmt.

Das entsprechende Gleichungssystem läßt sich in der Form

$$(5.33) \quad \underline{A} \nabla \underline{x} = \underline{B}$$

schreiben und hat die Dimension

$$(5.34) \quad d = N_v + \sum_{\ell=0}^L S_\ell (2\ell+1) ,$$

wobei N_v die Zahl der reziproken Gittervektoren, also der V 's, S_ℓ die Zahl der Radialfunktionen für den Bahndrehimpuls ℓ und L der maximale Wert des Bahndrehimpulses ℓ ist.

Der Term $\sum_{\ell} S_\ell (2\ell+1)$ ergibt die Zahl der Koeffizienten $A_{S\ell v}$.

Liegt eine Entartung im Punkte $\vec{k}$ für die Energie $\epsilon_{n\vec{k}}$ vor, d.h. $\epsilon_{m_1\vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}}$ mit $m_1 \neq n$, so müssen die m_1 -te Zeile der Matrix $\underline{A}$ und das m_1 -te Element des Spaltenvektors $\underline{B}$ gestrichen werden, denn der Nenner $\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{m_1\vec{k}}$ in Gl. (5.29) würde sonst gleich Null werden.

Bei dem im folgenden benützten $\vec{k}$ -Netz-Fortran Prozedur GRID1 -

ist symmetriebedingte Entartung nur längs der Λ -Richtung für Zustände der Λ_3 -Darstellung zu erwarten. Eine weitere Gleichung bekommt man in diesem Fall, wenn man noch fordert, daß sich die Eigenvektoren wie eine bestimmte Basis transformieren. Und zwar fordern wir, daß sich die beiden entarteten Funktionen wie die Basis

$$\begin{pmatrix} \sqrt{3}(x-y) \\ 2z - x - y \end{pmatrix}$$

transformieren.

Hierdurch ist gewährleistet, daß die $\sum_1$ - und $\sum_4$ -Darstellungen weiter bestehen bleiben, wenn man in der Ebene $k_x = k_y$ gegen die Λ -Richtung strebt. Und zwar entspricht die erste Komponente der $\sum_4$ - und die zweite Komponente der $\sum_1$ -Darstellung.

An diesem Konzept halten wir auch fest, wenn wir den Grenzübergang in der x - bzw. y -Richtung ausführen. Speziell in der x -Richtung wählen wir eine Basis, die sich wie

$$\begin{pmatrix} \sqrt{3}(y-z) \\ 2x - y - z \end{pmatrix}$$

transformiert.

Die Verknüpfung der beiden Basen erfolgt durch die unitäre Transformation

$$(5.35) \quad \begin{pmatrix} \sqrt{3}(y-z) \\ 2x - y - z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{3}(x-y) \\ 2z - x - y \end{pmatrix} .$$

Analog zu der x-Richtung wählt man für den Grenzübergang in y-Richtung die Basisfunktionen

$$(5.36) \quad \begin{pmatrix} \sqrt{3}(z-x) \\ 2y-z-x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{3}(x-y) \\ 2z-x-y \end{pmatrix} .$$

Aus diesen Überlegungen folgt die neue Definition der m_1 -ten Zeile der Matrix $\underline{A}$.

Für die $\sum_1$ -Darstellung gilt

$$(5.37) \quad A(m_1, j_1) = 1 \quad , \quad A(m_1, j_2) = -1$$

und für die $\sum_4$ -Darstellung

$$(5.38) \quad A(m_1, j_1) = 1 \quad , \quad A(m_1, j_2) = 1 \quad ,$$

mit $A(m_1, j) = 0 \quad \forall j \notin \{j_1, j_2\}$.

Dabei sind j_1 und j_2 zwei Zahlen aus dem Intervall $[N_v + s_0 + 1, N_v + s_0 + 3s_1]$ mit $j_1 \neq j_2$.

Für das m_1 -te Element des Spaltenvektors $\underline{\beta}$ hat man

$$(5.39) \quad \beta(m_1) = 0 \quad .$$

Damit hat man wieder ein Gleichungssystem mit d Gleichungen und d Unbekannten, dessen Lösung die Werte für die Ableitungen der Eigenvektoren $\underline{x}$ liefert.

5.2.4 Benutzung der Schrödinger-Gleichung

Eine weitere Möglichkeit für die Berechnung der Matrixelemente $\langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ bei $\vec{q} \rightarrow 0$ beruht auf der Lösung der Schrödinger Gleichung

$$(5.40) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{n\vec{k}} + V^0(\vec{r}) \psi_{n\vec{k}} = \epsilon_{n\vec{k}} \psi_{n\vec{k}}.$$

Für die Linkseigenfunktion $\psi_{n', \vec{k} + \vec{q}}^*(\vec{r})$ lautet die Differentialgleichung

$$(5.41) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{n', \vec{k} + \vec{q}}^* + V^0(\vec{r}) \psi_{n', \vec{k} + \vec{q}}^* = \epsilon_{n', \vec{k} + \vec{q}} \psi_{n', \vec{k} + \vec{q}}^*.$$

Multipliziert man Gl. (5.40) von links mit $\psi_{n', \vec{k} + \vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}}$ und Gl. (5.41) von rechts mit $e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}$, subtrahiert man so dann von der zweiten erhaltenen Gleichung die erste und integriert über die Elementarzelle Ω_c , so bekommt man

$$(5.42) \quad (\epsilon_{n', \vec{k} + \vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}}) \int_{\Omega_c} \psi_{n', \vec{k} + \vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}} d^3r = \\ \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega_c} (\psi_{n', \vec{k} + \vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} \Delta \psi_{n\vec{k}} - \Delta \psi_{n', \vec{k} + \vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}) d^3r.$$

Aus der Beziehung

$$(5.43) \quad e^{i\vec{q}\vec{r}} \Delta \psi_{n\vec{k}} = \Delta (e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}) - i\vec{q} [e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{\nabla} \psi_{n\vec{k}} + \vec{\nabla} (e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}})]$$

folgt dann

$$\begin{aligned}
 (5.44) \quad & (\epsilon_{n', \vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}}) \int_{\Omega_C} \psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}} d^3r = \\
 & \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega_C} [\psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* \Delta (e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}) - \Delta \psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}] d^3r = \\
 & \frac{\hbar^2}{2m} i\vec{q} \left\{ \int_{\Omega_C} \psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} \nabla \psi_{n\vec{k}} d^3r + \int_{\Omega_C} \psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* \nabla (e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}) d^3r \right\}.
 \end{aligned}$$

Macht man schließlich Gebrauch vom Greenschen Satz

$$(5.45) \quad \int_{\Omega_C} f(\vec{r}) \Delta g(\vec{r}) d^3r = \int_{\Omega_C} \Delta f(\vec{r}) g(\vec{r}) d^3r + \int_{\partial\Omega_C} (f(\vec{r}) \vec{\nabla} g(\vec{r}) - \vec{\nabla} f(\vec{r}) g(\vec{r})) \cdot d\vec{s},$$

mit $f(\vec{r}) = \psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^*$ und $g(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}$,

so wird

$$\begin{aligned}
 (5.46) \quad & (\epsilon_{n', \vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}}) \int_{\Omega_C} \psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}} d^3r = \\
 & \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\partial\Omega_C} [\psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* \vec{\nabla} (e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}) - \vec{\nabla} \psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}] \cdot d\vec{s} + \\
 & \frac{\hbar^2}{2m} \vec{q} \left\{ \int_{\Omega_C} \psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{p} \psi_{n\vec{k}} d^3r + \int_{\Omega_C} \psi_{n', \vec{k}+\vec{q}}^* \vec{p} (e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}) d^3r \right\},
 \end{aligned}$$

wobei $\vec{p}$ der Impulsoperator ist ($\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$).

Das Oberflächenintegral verschwindet, da es gitterperiodisch ist.

Es gilt dann

$$(5.47) \quad (\epsilon_{n', \vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}}) \langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle = \frac{\hbar}{2m} \vec{q} \langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{p} + \vec{p} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle.$$

Der vorstehende Ausdruck eignet sich für Iterationen, da rechts mit dem Faktor $\vec{q}$ multiplizierte Glieder erscheinen. Die letzte Gleichung gilt für beliebige Werte des Ausbreitungsvektors $\vec{q}$ und damit auch für $\vec{q} \rightarrow 0$. Weiter wurde im Unterschied zur sog. $\vec{k}$ - $\vec{p}$ -Näherung, die zum selben Ergebnis führt, nicht von der Vollständigkeit der Blochfunktionen Gebrauch gemacht.

Nach der folgenden Umformung

$$(5.48) \quad \frac{\hbar}{2m} \vec{q} \langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{p} + \vec{p} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle =$$

$$\frac{\hbar}{m} \vec{q} \langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{p} | n\vec{k} \rangle + \frac{\hbar^2}{2m} q^2 \langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$$

findet man

$$(5.49) \quad \langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle = \frac{\hbar}{m} \vec{q} \frac{\langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{p} | n\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n', \vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \frac{\hbar^2}{2m} q^2}.$$

Wir betrachten nun den Fall, daß die beiden Bänder n und n' in der Umgebung des Punktes $\vec{k}$ energetisch nicht entartet sind. Wird der Ausbreitungsvektor $\vec{q}$ so klein gewählt, daß die in $\vec{q}$ quadratischen Terme vernachlässigbar sind, dann gilt für

die nichtdiagonalen Elemente $n \neq n'$ näherungsweise

$$(5.50) \quad \langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \approx \frac{\hbar}{m} \vec{q} \frac{\langle n' \vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}}} \quad n \neq n'$$

Im Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ wird also die Berechnung der Matrixelemente $\langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ auf die Berechnung der Matrixelemente des Impulsoperators zurückgeführt, die von Q. Belhachemi (Dissertation 1986) ausführlich untersucht worden ist.

Um einen ähnlichen Ausdruck für die diagonalen Elemente $n = n'$ zu bekommen, entwickelt man die Energie $\epsilon_{n, \vec{k} + \vec{q}}$ an der Stelle $\vec{k}$ in einer Taylorreihe

$$(5.51) \quad \epsilon_{n\vec{k} + \vec{q}} = \epsilon_{n\vec{k}} + \vec{q} \nabla \epsilon_{n\vec{k}} + \frac{1}{2} q_i q_j \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j} \quad .$$

Für sehr kleine Werte von $\vec{q}$ findet man aus (5.47)

$$(5.52) \quad \vec{\nabla} \epsilon_{n\vec{k}} = \frac{\hbar}{m} \langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle \quad .$$

Für $n = n'$ wollen wir auch noch die Glieder, die quadratisch in $\vec{q}$ sind, betrachten. Gl. (5.47) lautet dann

$$(5.53) \quad \left(\vec{q} \nabla \epsilon_{n\vec{k}} + \frac{1}{2} q_i q_j \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j} \right) \langle n, \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle =$$

$$\frac{\hbar}{m} \vec{q} \sum_{n''} \langle n, \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n''\vec{k} \rangle \langle n''\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle + \frac{\hbar^2}{2m} q^2 \langle n, \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$$

(wenn wir noch von der Vollständigkeitsrelation Gebrauch machen).
In den Gliedern $n'' \neq n$ berücksichtigen wir nun noch Gl. (5.50).
Es wird dann

$$(5.54) \quad \{ \vec{q} \nabla \epsilon_{n\vec{k}} + \frac{1}{2} q_i q_j \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j} - \frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \frac{\hbar}{m} \vec{q} \langle n\vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle \} \langle n, \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle =$$

$$\frac{\hbar^2}{m} q_i q_j \sum_{n''} \frac{\langle n\vec{k} | p_i | n''\vec{k} \rangle \langle n''\vec{k} | p_j | n\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n''\vec{k}}}.$$

In den geschweiften Klammern heben sich, wie es sein muß, die in $\vec{q}$ linearen Glieder weg. Es ist dann konsistent, wenn wir für $\langle n, \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ den Wert $\vec{q} = 0$ einsetzen. Damit bekommen wir die bekannte Gleichung

$$(5.55) \quad \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{1}{m} \delta_{ij} + \frac{1}{m^2} \sum_{n''} \left[\frac{\langle n\vec{k} | p_i | n''\vec{k} \rangle \langle n''\vec{k} | p_j | n\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n''\vec{k}}} + \right.$$

$$\left. \frac{\langle n\vec{k} | p_j | n''\vec{k} \rangle \langle n''\vec{k} | p_i | n\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n''\vec{k}}} \right],$$

wobei von der Hermitizität des Impulsoperators Gebrauch gemacht wurde.

Setzt man nun die Gleichungen (5.18) und (5.50) in die Gleichung (5.53) ein, so erhält man

$$(5.56) \quad \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{1}{m} \delta_{ij} + \frac{2}{\hbar m} \sum_{n''} U_{nn''}^{(i)} \langle n''\vec{k} | p_j | n\vec{k} \rangle$$

$$\text{mit } U_{nn''}^{(i)} := \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \text{grad}_{k_i} u_{n\vec{k}} u_{n''\vec{k}} d^3r.$$

Bei den letzten Ableitungen, die von der Schrödinger-Gleichung ausgehen, ist angenommen, daß die Wellenfunktion $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ die exakte Lösung dieser Gleichung ist. Das heißt, die Beziehungen (5.50), (5.52), (5.55) und (5.56) können bei numerischen Rechnungen nur näherungsweise erfüllt sein.

5.2.5 Numerische Ergebnisse

Die drei betrachteten Verfahren können zur Berechnung der Matrixelemente $\langle n'\vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ für $\vec{q} \rightarrow 0$ benutzt werden und ermöglichen den korrekten Grenzübergang $\vec{q} \rightarrow 0$ bei der longitudinalen, mikroskopischen dielektrischen Funktion $\epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$. Wir werden sie alle drei betrachten, um feststellen zu können welches Verfahren die größte Genauigkeit ergibt.

Die Berechnungen wurden für den Punkt $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (.55, .45, .25)$ mit einem maximalen Bahndrehimpuls $L=2$ durchgeführt. Es wurden 68 reziproke Gittervektoren, also 68 ebene Wellen, und 3 Radialfunktionen für jeden Bahndrehimpuls ℓ betrachtet. Tab. 5.1 zeigt die verwandten Energien $E_{S\ell}$ für Kupfer.

Tab. 5.1: $E_{S\ell}$ in Ry für Kupfer

$\ell = 0$	-8.379368	-0.5062	0.7832
$\ell = 1$	-5.436277	0.0396	1.2539
$\ell = 2$	-0.6877	-0.5812	0.6365

Da wir bei der Berechnung der Matrixelemente $\alpha_{n'n}$ nur Werte von $\vec{q}$ längs der Z-Achse gewählt haben, schreiben wir verkürzt für die Werte des 2. Verfahrens gemäß Gl. (5.56)

$$(5.57) \quad U_{n'n} = U_{n'n}^{(3)} \quad (3 \text{ steht für die Z-Komponente})$$

und für die Werte des 3. Verfahrens (Belhachemi 1986)

$$(5.58) \quad p_{n'n} = \frac{\hbar}{m} \frac{\langle n' \vec{k} | p_z | n \vec{k} \rangle}{\epsilon_{n' \vec{k}} - \epsilon_{n \vec{k}}} \quad (p_z = \frac{\hbar}{i} \partial_z) .$$

Test für die Antisymmetrie der Matrixelemente $\alpha_{n'n}$ und $U_{n'n}$

In Tab. 5.2 sind die Verhältnisse $\alpha_{n'n}/\alpha_{nn}$ dargestellt, die mit $\vec{q}_1 = \frac{2\pi}{a} (0,0,0.1)$ erhalten worden sind. Dabei läuft die Bandnummer n' von 1 bis 10, und n über die 30 ersten Bänder. Die Werte von n' bzw. von n sind in der ersten Zeile bzw. in der ersten Spalte zu sehen. Für die Diagonalelemente $n=n'$ wurde der Wert 1 eingesetzt; er sagt aber nichts über die Genauigkeit aus.

Aus Tab. 5.2 entnehmen wir, daß der Quotient meist deutlich von -1 verschieden ist, d.h. die Antisymmetrie der Matrixelemente $\alpha_{n'n}$ ist im allgemeinen schlecht erfüllt. Gelegentlich wird sogar das Vorzeichen nicht richtig wiedergegeben. Dies rührt daher, daß der verwendete Wert für $\vec{q}_1$ gemäß Gl. (5.10) zu groß ist.

Wie aus Tab. 5.3 ersichtlich ist, wird die Antisymmetrie viel besser wiedergegeben, wenn wir $q_1 = 0.001 \frac{2\pi}{a}$ setzen. Es genügt dann die Approximation

$$(5.59) \quad \alpha_{n'n} = \frac{1}{2q_1} (I_{n'n}(q_1) - I_{n'n}(-q_1)) .$$

Dieses Verfahren würde aber notwendig machen, daß man das MAPW-Problem nicht nur für die Punkte $\vec{k}_j$ gemäß Gl. (4.18), sondern auch für die benachbarten Punkte $\vec{k} + \underline{\alpha}\vec{q}$, wobei $\underline{\alpha} \in \mathcal{D}_0$ ist, zu lösen hat.

Tab. 5.2: Test für die Antisymmetrie der Matrixelemente $\alpha_{n',n}$;
mit $\vec{k} = (0.55, 0.45, 0.25) \frac{2\pi}{a}$ und $\vec{q}_1 = (0., 0., 0.1) \frac{2\pi}{a}$.

n	n'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	1.00	-1.02	-1.06	-.68	-1.08	-5.78	-3.48	-.48	-1.15	-1.03
2	2	-.98	1.00	-1.02	-1.24	-1.03	-1.79	-4.89	-.59	-.99	-.98
3	3	-.94	-.98	1.00	-1.00	-.94	-1.06	-.45	-1.68	-.27	-.96
4	4	-1.47	-.81	1.00	1.00	-1.24	-1.01	-.29	-1.06	-.97	-.82
5	5	-.93	-.97	-1.07	-.81	1.00	-2.24	-2.55	-.42	-1.00	-1.04
6	6	-.17	-.56	-.94	-.99	-.45	1.00	-.95	-.46	9.81	-.59
7	7	-.29	-.20	-2.25	-3.48	-.39	-1.05	1.00	-.90	-.78	-.26
8	8	-2.08	-1.69	-.59	-.95	-2.36	-2.16	-1.11	1.00	-1.16	-1.38
9	9	-.87	-1.01	-3.65	-1.03	-1.00	.10	1.29	-.86	1.00	-1.01
10	10	-.98	-1.02	-1.05	-1.22	-.96	-1.69	-3.79	-.73	-.99	1.00
11	11	-1.02	-1.00	-1.03	-3.62	-1.01	2.08	-1.80	-.40	-1.03	-1.00
12	12	-.86	-1.02	-1.00	-.81	-.96	-.75	-2.03	-.43	-.92	-.77
13	13	-.99	-.93	-.88	-.53	-.81	-1.01	-.40	-1.16	-.84	-.87
14	14	-.75	-.71	-.04	-1.11	-2.45	-1.06	-1.21	-.49	-.99	2.68
15	15	-1.12	-.95	-.96	-.85	-1.02	-2.19	-.53	-7.18	-.98	-.71
16	16	-3.43	-.98	-1.11	-.04	-.73	-1.14	-.39	-1.88	-.88	-.97
17	17	-1.27	-2.07	-2.10	-3.58	-1.38	-.91	1.96	-.94	-.66	-.82
18	18	.12	-1.10	-1.38	-1.03	-.29	-1.27	-.92	.06	-1.47	-1.94
19	19	-.99	-.83	-.85	.00	.80	-1.13	-.01	-3.46	-1.16	-.60
20	20	-1.68	-1.29	-1.59	-.72	-1.03	-1.45	-1.80	-.00	.01	-1.11
21	21	.00	-2.04	-2.15	-.92	-3.05	-1.66	-2.74	-.59	-.72	-1.26
22	22	-1.39	-.65	-.83	-3.42	-.70	-4.68	65.46	-.38	-3.15	-.41
23	23	-1.83	-1.05	-.19	-.64	-3.26	151.82	9.77	-.91	-.09	-1.39
24	24	-1.14	-75.15	-.32	.07	-1.00	1.01	-.68	-.38	.26	-8.69
25	25	-3.15	-1.45	-2.45	6.92	1.14	-2.19	.15	-.04	-2.61	-.13
26	26	-.27	.38	-10.65	-.42	-2.51	3.91	-.92	2.43	2.32	-2.97
27	27	-.57	.59	-.62	-.74	-4.36	-1.37	-.83	-3.81	-.11	-1.76
28	28	.68	-.41	-.09	-4.42	-.87	-1.26	-1.16	-1.94	-.55	-2.57
29	29	.40	1.37	1.16	-.36	2.47	.92	-.58	-.75	-.74	-1.97
30	30	1.08	-1.13	-.37	-.51	-.55	-5.27	-.75	.08	-4.28	-7.16

Tab. 5.3: Test für die Antisymmetrie der Matrixelemente $\alpha_{n'n}$;

$$\vec{k} = (0.5995, 0.5985, 0.5955) \frac{2\pi}{a} \quad \text{und} \quad \vec{q}_1 = (0., 0., 0.001) \frac{2\pi}{a}$$

n	n'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	1.00	-1.00	-.98	-1.00	-1.00	-1.00	-.98	-1.00	-1.01	-1.00
2	1	-1.00	1.00	-.97	-1.00	-1.00	-1.00	-.95	-1.00	-1.73	-1.00
3	1	-1.02	-1.03	1.00	-1.00	-1.02	-1.00	-1.00	-1.13	-1.00	-.99
4	1	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	-.99	-1.00	-1.05	-1.00
5	1	-1.00	-1.00	-.98	-1.00	1.00	-1.00	-.94	-1.00	-1.05	-1.00
6	1	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-.84	-1.00
7	1	-1.02	-1.06	-1.00	-1.01	-1.06	-1.00	1.00	-1.07	-1.00	-1.06
8	1	-1.00	-1.00	-.88	-1.00	-1.00	-1.00	-.94	1.00	-1.00	-1.00
9	1	-.99	-.58	-1.00	-.95	-1.00	-1.20	-1.00	-1.00	1.00	-1.00
10	1	-1.00	-1.00	-1.01	-1.00	-1.00	-1.00	-.94	-1.00	-1.22	1.00
11	1	-1.00	-1.00	-.98	-1.00	-1.00	-1.00	-.95	-1.00	-.90	-1.00
12	1	-1.00	-1.00	-.98	-1.00	-1.00	-1.00	-.95	-1.00	-1.05	-1.00
13	1	-1.03	-1.02	-1.00	-1.00	-1.02	-1.01	-1.00	-1.16	-1.00	-1.01
14	1	-1.00	-1.00	-1.01	-1.00	-1.00	-1.03	-1.03	-1.00	-1.05	-1.00
15	1	-1.00	-1.00	-.99	-1.00	-1.00	-1.00	-1.19	-1.00	-1.01	-1.00
16	1	-1.03	-1.02	-1.00	-1.01	-1.03	-1.35	-1.00	-1.00	-1.01	-1.00
17	1	-1.00	-1.00	-.98	-1.00	-1.00	-1.00	-.95	-1.00	-.85	-.83
18	1	-1.00	-1.00	-1.03	-1.00	-1.00	-1.00	-.95	-1.00	-1.01	-1.00
19	1	-1.03	-1.02	-1.00	-.97	-1.03	-1.03	-1.01	-.92	-1.00	-1.01
20	1	-1.00	-1.00	-.98	-1.00	-1.00	-1.00	-.95	-1.00	-.85	-1.00
21	1	-1.03	-1.03	-1.00	-1.00	-1.03	-1.02	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00
22	1	-1.00	-1.00	-1.03	-1.00	-1.03	-1.00	-1.00	-1.00	-1.03	-1.00
23	1	-1.00	-1.00	-.98	-1.00	-1.00	-1.00	-.97	-.87	-1.03	-1.00
24	1	-1.00	-1.00	-.98	-1.00	-1.00	-1.00	-1.10	-1.00	-.76	-1.00
25	1	-1.03	-1.03	-1.00	-1.06	-1.03	-.65	-.94	-1.00	-.80	-1.00
26	1	-1.00	-1.00	-.95	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.00	-1.03
27	1	-1.00	-1.00	-.93	-1.00	-1.00	-1.00	-1.07	-1.00	-.60	-1.00
28	1	-1.00	-1.01	-.99	-1.01	-1.00	-1.00	-1.10	-1.00	-1.41	-1.00
29	1	-.99	-.94	-1.01	-1.01	-1.00	-.99	-1.00	-1.00	-5.38	-1.01
30	1	-1.00	-1.00	-1.00	-.98	-.99	-1.04	-1.00	-1.00	-.93	-.92
					-1.00	-1.00	-.95	-1.00	.07	-1.00	-1.00

Führt man den entsprechenden Test für die Matrixelemente $U_{n'n}$ des zweiten Verfahrens durch, so findet man für alle n' , $1 \leq n' \leq 10$, und n , $1 \leq n \leq 30$, für $n \neq n'$ den theoretischen Wert -1 . Zum selben Ergebnis kam O. Belhachemi bei den Matrixelementen $P_{n'n}$.

Die Genauigkeit der Matrixelemente $U_{n'n}$ hängt davon ab, mit welcher Genauigkeit die Ableitungen der Eigenvektoren $\underline{x}$ bestimmt werden können. Das Gleichungssystem, bestehend aus (5.29), (5.30) und (5.32), wurde mit Hilfe des Unterprogramms LEQT1F der IMSL-Programmbibliothek des Leibniz Rechenzentrums (LRZ) gelöst. Für den durchgeführten Test beträgt die Genauigkeit der Matrixelemente $U_{n'n}$ etwa 10^{-6} .

Um die drei verschiedenen Methoden miteinander vergleichen zu können, bilden wir die Quotienten $U_{n'n}/P_{n'n}$ und $\alpha_{n'n}/P_{n'n}$.

Der Verlauf der Verhältnisse $\pm U_{n'n}/P_{n'n}$ bzw. $\pm \alpha_{n'n}/P_{n'n}$ ist in halblogarithmischer Auftragung in Fig. 5.1-5.4 zu sehen, wobei die Matrixelemente $\alpha_{n'n}$ mit $q_z = \pm 0.1 \frac{2\pi}{a}$, $q_z = \pm 0.2$ und $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (.55, .45, .25)$ bestimmt wurden. (Man achte auf den Maßstab)

Für jede Abbildung ist die Bandnummer n' festgehalten und n läuft von 1 bis 77 (Zahl der Eigenfunktionen).

Global beobachtet man eine weitgehende Übereinstimmung der Matrixelemente $U_{n'n}$ und $P_{n'n}$ bei den relativ tiefen Bändern. Bei den höheren Bändern unterscheiden sich die Ergebnisse beider Methoden deutlich. Die Werte der Verhältnisse $U_{n'n}/P_{n'n}$, für $n' = 6$ und 10 , liegen zwischen $.35$ und 2.0 ; die meisten aber um den Wert 1.2 . In Abschnitt 5.2.6 werden wir weiter darauf eingehen, wie sich diese Unterschiede auf die Summenregel (5.66)-(5.67) auswirken.

Während das Vorzeichen des Verhältnisses $U_{n'n}/P_{n'n}$ nur bei wenigen höheren Bändern verkehrt ist, tritt das bei den Quotienten $\alpha_{n'n}/P_{n'n}$ auch bei den tieferen Bändern auf. Dies war zu erwarten, zumal die Antisymmetrie der Matrixelemente $\alpha_{n'n}$ nicht gut erfüllt ist (siehe Tab. 5.2). Somit scheidet die numerische Extrapolation von $\langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ für $\vec{q} \rightarrow 0$ wegen schlechter Genauigkeit aus.

Auf die spezielle Rolle des Bandes $n' = 10$ kommen wir im Abschnitt 6.3.2 bei der Berechnung des Diagonalelements $\varepsilon(0,0,\omega)$ zurück.

Fig.5.1: Verhältnis $U(n',n)/P(n',n)$ für $n'=6$

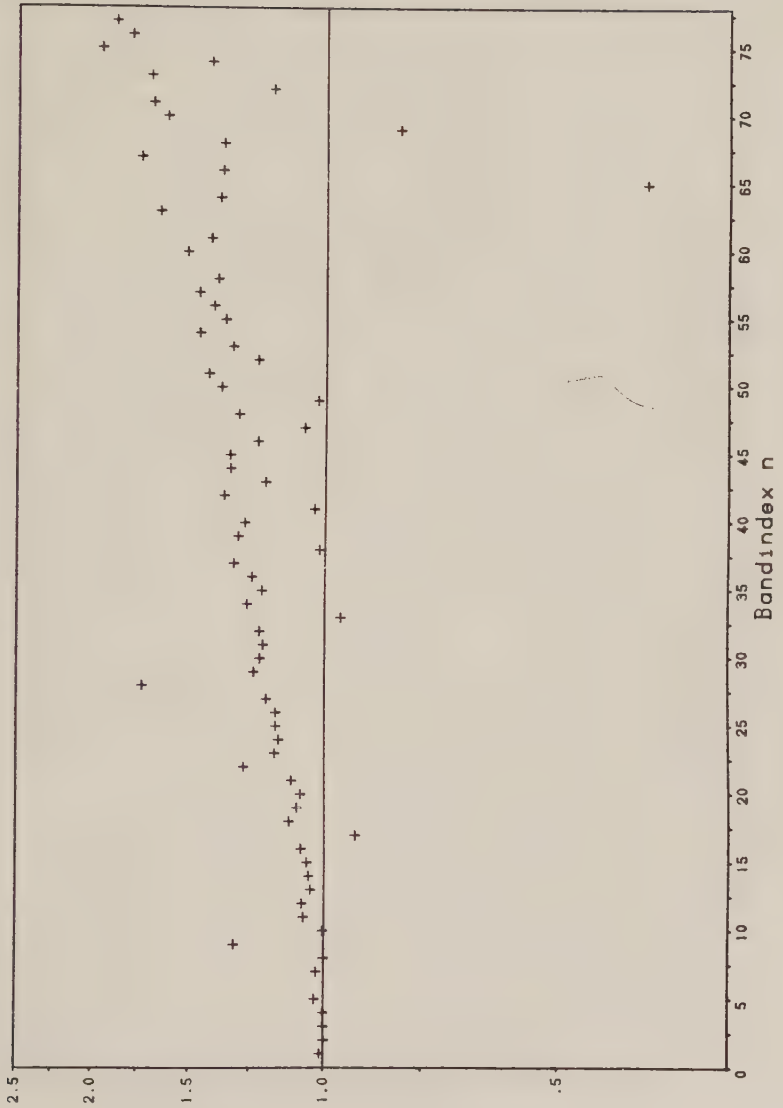


Fig. 5.2: Verhältnis $\alpha(n',n)/P(n',n)$ für $n'=6$
 $+$ $[\alpha(n',n)/P(n',n)] > 0$ Δ $[\alpha(n',n)/P(n',n)] < 0$

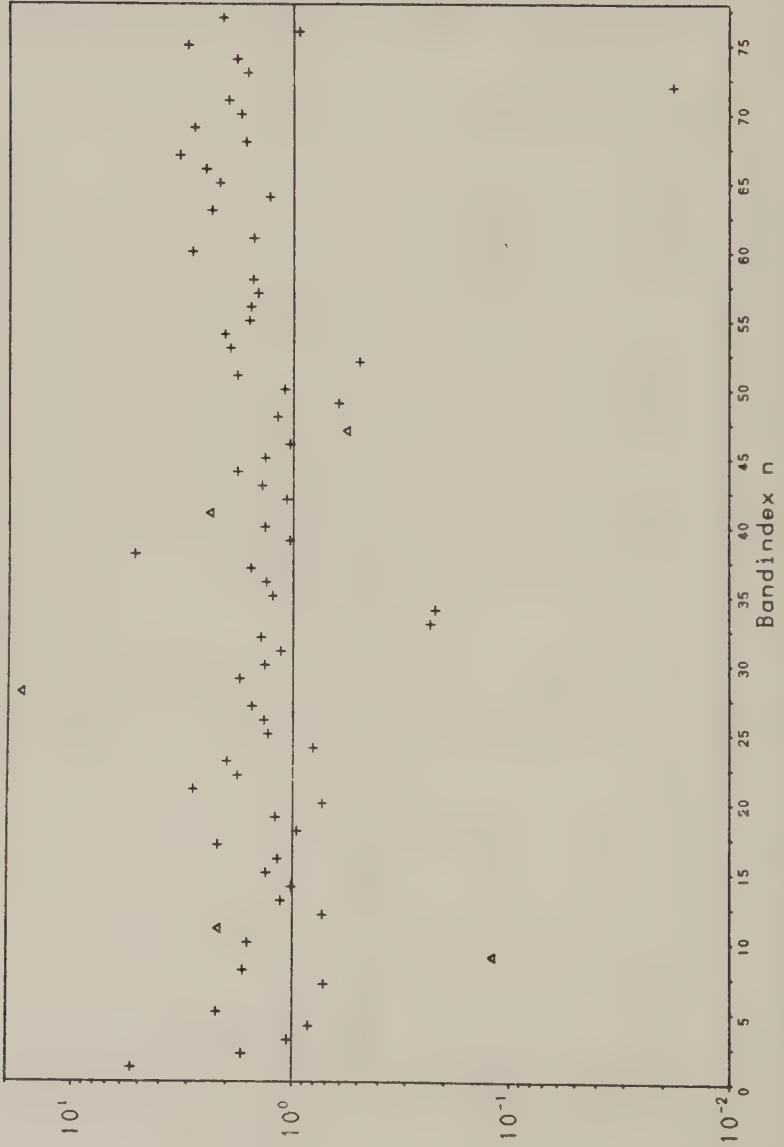


Fig.5.3: Verhältnis $U(n,n)/P(n',n)$ für $n' = 10$

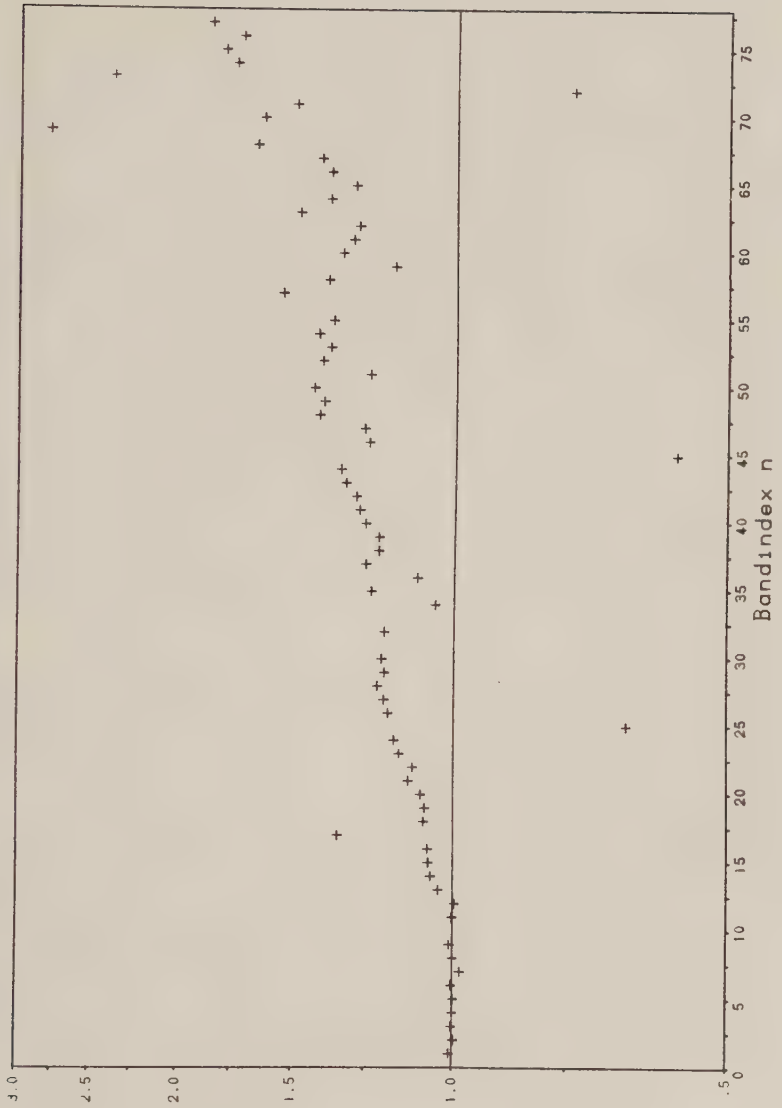
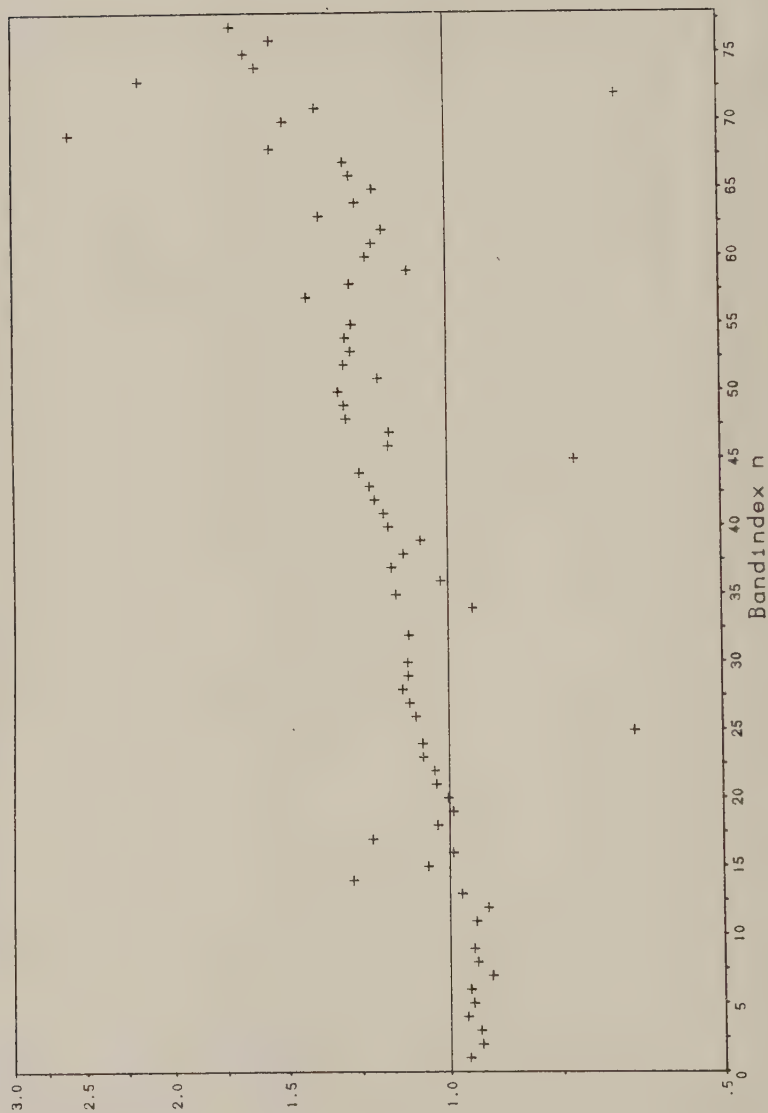


Fig.5.4: Verhältnis $\alpha(n',n)/P(n',n)$ für $n'=10$



5.2.6 Überprüfung der Genauigkeit von $U_{n'n}$

Der Gradient der Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$ nach dem Wellenvektor $\vec{k}$ kann mit Hilfe des MAPW-Variationsverfahrens (Bross) bestimmt werden. Er kann aber auch durch ein numerisches Differentiationsverfahren näherungsweise berechnet werden. Innerhalb der Unsicherheit der numerischen Differentiation findet man dieselben Ergebnisse. Man kann also davon ausgehen, daß das MAPW-Verfahren die Werte von $\text{grad} \epsilon_{n\vec{k}}$ in derselben Genauigkeit wie die Energien selbst liefert. Gemäß Gl. (5.52) können die Diagonalelemente des Impulsoperators $\vec{p}$ mit den Zahlenwerten von $\text{grad} \epsilon_{n\vec{k}}$ verglichen werden. Dies wurde von Belhachemi durchgeführt. Wir wollen uns auf den Test der Nichtdiagonalelemente $U_{n'n}$ mit Hilfe von Gl. (5.18) und (5.50) beschränken. Vermöge der Gleichung

$$(5.60) \quad \frac{\hbar}{m} \frac{\langle n\vec{k} | \vec{p}_i | n'\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}}} = U_{nn'}^{(i)}$$

geht Gl. (5.55) über in

$$(5.61) \quad \frac{m^2}{2} \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j} - \frac{1}{m} \delta_{ij} \right) = \frac{m^2}{\hbar^2} \sum_{n''} (\epsilon_{n''\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}}) U_{nn''}^{(i)} U_{n''n}^{(j)}.$$

Aus Zeit- und Platzgründen führen wir den Test nur für die Elemente $i = j = 3$ durch.

Die zweite Ableitung der Energie nach der z-Komponente von $\vec{k}$ berechnet man zweckmäßigerweise auf die folgende Weise aus der z-Komponente von $\text{grad } \epsilon_{n\vec{k}}$:

$$(5.62) \quad \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_z^2} \Big|_{k_z=k_{Oz}} = \frac{1}{2\hbar} (\partial_{k_z} \epsilon_{n\vec{k}} \Big|_{k_z=k_{Oz}+\hbar} - \partial_{k_z} \epsilon_{n\vec{k}} \Big|_{k_z=k_{Oz}-\hbar})$$

Damit ist die linke Seite der Gleichung (5.61), $i = j = 3$, bekannt; die rechte kann mit Hilfe der Matrixelemente $U_{nn'}$ bestimmt werden, wobei wir alternativ die $U_{n'n}$ gemäß (5.60) durch die Matrixelemente des Impulsoperators ersetzen können. Entsprechend schreiben wir jeweils

$$(5.63) \quad DE2(n, \vec{k}) = \frac{m^2}{2} \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_z^2} - \frac{1}{m} \right)$$

$$(5.64) \quad DU2(n, \vec{k}) = \frac{m^2}{2} \sum_{n''}^i (\epsilon_{n''\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}}) U_{nn''} U_{n''n}$$

$$(5.65) \quad DP2(n, \vec{k}) = \sum_{n''}^i (\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n''\vec{k}})^{-1} \langle n\vec{k} | p_z | n''\vec{k} \rangle \langle n''\vec{k} | p_z | n\vec{k} \rangle$$

$$(5.66) \quad DUP(n, \vec{k}) = \frac{m}{\hbar} \sum_{n''}^i U_{nn''} \langle n''\vec{k} | p_z | n\vec{k} \rangle$$

Die Identität Gl.(5.61) ist somit jeweils bis auf die Differenz

$$(5.67) \quad \Delta U(n, \vec{k}) = DE2(n, \vec{k}) - DU2(n, \vec{k})$$

$$(5.68) \quad \Delta P(n, \vec{k}) = DE2(n, \vec{k}) - DP2(n, \vec{k})$$

$$(5.69) \quad \Delta UP(n, \vec{k}) = DE2(n, \vec{k}) - DUP(n, \vec{k})$$

befriedigt.

Die Summe über n'' in (5.64)-(5.66) geht jeweils über alle Bänder $(n'' + n)$. Im Falle des Punkts $\vec{k} = (0.75, 0.25, 0.25) \frac{2\pi}{a}$, den wir nun betrachten wollen, von 1 bis 78. Gl. (5.65) wurde direkt unter Anwendung des Impulsoperators $\vec{p}$ auf die Eigenfunktionen $\langle \vec{r} | n \vec{k} \rangle$ gerechnet (O. Belhachemi).

Die Zahlenwerte von $DE2(n, \vec{k})$, $DU2(n, \vec{k})$, $DUP(n, \vec{k})$, $DP2(n, \vec{k})$ sowie die Fehler $\Delta U(n, \vec{k})$, $\Delta UP(n, \vec{k})$ und $\Delta P(n, \vec{k})$ sind für die verschiedenen Bänder in Tab. 5.4 angegeben. Tab. 5.4 ermöglicht uns auch den Vergleich zwischen den drei Größen $DU2(n, \vec{k})$, $DUP(n, \vec{k})$ und $DP2(n, \vec{k})$. Abgesehen von den Bändern, bei denen die Werte von $DE2(n, \vec{k})$ relativ klein sind, und von den 8 höchsten, wird die zweite Ableitung der Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$ nach dem Wellenvektor $\vec{k}$ durch die Matrixelemente $U_{n'n}$, Gl. (5.64), im allgemeinen besser als durch die Matrixelemente $P_{n'n}$, Gl. (5.65), wiedergegeben. Bemerkenswert ist, daß die Übereinstimmung bei den höheren Bändern $n > 12$ wesentlich besser ist. Größere Fehler treten bei den Valenzbändern auf und auch nur dann, wenn der absolute Betrag von $DE2(n, \vec{k})$ sehr klein ist. Selbst bei diesen Bändern schneidet das durch Gl. (5.64) definierte Verfahren besser als die Methode (5.65) ab. Der absolute Fehler $|\Delta U(n, \vec{k})|$ ist auch kleiner als $|\Delta P(n, \vec{k})|$ bei den Leitungsbändern. Dies steht im Einklang zu den Feststellungen bei den vorhergehenden Abbildungen (Fig. 5.3).

Aus diesen Überlegungen entnehmen wir, daß die Berechnung der Matrixelemente $\langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ im langwelligen Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$, bei der man die $\vec{k}$ -Abhängigkeit des periodischen Anteils der Blochfunktionen $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ untersucht, genauer als die Berechnung mittels des Impulsoperators ist. Dieser Weg hat allerdings den Nachteil, daß er etwas zeitaufwendiger ist, zumal ein Gleichungssystem aufgelöst werden muß.

Tab. 5.4: Berechnung von $\frac{m^2}{2} \left(\frac{1}{\hbar^2} - \frac{\partial^2 \epsilon_{nk}}{\partial k_z^2} - \frac{1}{m} \right)$ gemäß der Gleichungen
(5.65) - (5.68) , $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (.75, .25, .25)$

n	DE2 (n, $\vec{k}$)	DU2 (n, $\vec{k}$)	DUP (n, $\vec{k}$)	DP2 (n, $\vec{k}$)	ΔU (n, $\vec{k}$)	ΔUP (n, $\vec{k}$)	ΔP (n, $\vec{k}$)
1	-.2500	-.1614	-.1587	-.1567	-.0886	-.0913	-.0933
2	-.2497	-.1493	-.1466	-.1448	-.1004	-.1031	-.1050
3	-.2499	-.1459	-.1424	-.1400	-.1040	-.1075	-.1099
4	-.2503	-.1433	-.1391	-.1362	-.1070	-.1112	-.1141
5	-.2480	-.1698	-.1461	-.1266	-.0783	-.1019	-.1214
6	-.2407	-.1590	-.1316	-.1095	-.0817	-.1091	-.1311
7	-.2610	-.1629	-.1357	-.1135	-.0980	-.1253	-.1474
8	-.1584	-.0434	-.0097	.0170	-.1150	-.1487	-.1754
9	-.3197	-.2041	-.1677	-.1382	-.1156	-.1520	-.1816
10	-.1066	-.0472	-.0345	-.0245	-.0593	-.0720	-.0821
11	-.0477	.0073	.1035	.1118	-.0443	-.0558	-.0641
12	-.0365	.0073	.0158	.0217	-.0438	-.0523	-.0582
13	-2.6666	-2.6383	-2.6481	-2.6626	-.0283	-.0195	-.0040
14	2.5035	2.5438	2.5751	2.6028	-.0403	-.0715	-.0993
15	-.4483	-.4244	-.4036	-.3890	-.0239	-.0448	-.0593
16	-6.7636	-6.7482	-6.7650	-6.7894	-.0154	-.0014	-.0258
17	6.9463	6.9637	7.0002	7.0347	-.0174	-.0538	-.0883
18	.0053	.0222	.0403	.0497	-.0169	-.0330	-.0444
19	-4.5425	-4.5443	-4.3984	-4.2703	.0018	-.1440	-.2721
20	3.7185	3.7191	3.6293	3.5369	-.0006	-.0892	.1816
21	-1.8182	-1.8135	-1.7697	-1.7368	-.0047	-.0485	-.0814
22	1.4840	1.4869	1.4703	1.4409	-.0028	-.0137	-.0432
23	-3.4574	-3.4672	-3.3212	-3.2118	.0099	-.1361	-.2456
24	2.8817	2.8898	2.8860	2.8791	-.0082	-.0043	-.0026
25	.5400	.5312	.4752	.4248	.0088	.0609	.1152
26	-3.6459	-3.6372	-3.5997	-3.5764	-.0087	-.0462	-.0695
27	1.9054	1.9182	2.0031	2.0621	-.0128	-.0977	-.1567
28	.2541	.2417	.3158	.3596	.0124	-.0617	-.1056
29	-1.3481	-1.3496	-1.2403	-1.1613	.0016	-.1077	-.1868
30	.2505	.2246	.2260	.2188	.0259	.0245	.0317
31	-.2064	-.2096	-.3521	-.5015	.0031	.1457	.2951
32	1.8743	1.8644	1.8102	1.7484	.0099	.0641	.1259

Tab. 5.4: Fortsetzung

33	-1.2564	-1.2405	-1.0544	-9.109	-0.160	-0.2020	-0.3455
34	-1.8672	-1.9014	-1.9426	-2.0115	.0343	.0754	.1443
35	-6.3178	-6.3318	-6.4950	-6.6841	.0141	.1772	.3664
36	2.7989	2.7960	3.1386	3.4626	.0029	-.3397	-.6637
37	-11.5904	-11.5346	-12.4237	-13.3871	-.0558	.8333	1.7967
38	15.8155	15.7638	16.7765	17.8223	.0517	-.9610	-2.0068
39	-.0142	.0164	.0265	.0028	-.0305	-.0406	-.0170
40	-.3469	-.3525	-.4355	-.5709	.0037	.0866	.2220
41	-2.0577	-2.0837	-1.8725	-1.7263	.0260	-.1852	-.3313
42	-4.7126	-4.7495	-4.6110	-4.5147	.0369	-.1016	-.1979
43	2.2338	2.2108	2.0116	1.7953	.0230	.2223	.4386
44	2.1190	2.0908	1.5855	1.0345	.0282	.5336	1.0845
45	-.1585	-.1602	.2438	.6184	.0016	-.4023	-.7769
46	-1.5497	-1.5744	-1.3481	-1.1805	.0246	-.2016	-.3692
47	-1.8267	-1.8800	-1.9546	-2.0368	.0533	.1278	.2100
48	2.3535	2.3367	2.0444	1.7177	.0168	.3091	.6358
49	1.5881	1.5370	1.7385	1.8603	.0511	-.1505	-.2723
50	-.9815	-.9661	-.8513	-.7331	-.0154	-.1302	-.2484
51	4.0606	4.0502	3.8978	3.6766	.0103	.1627	.3839
52	-1.3169	-1.1739	-.9519	-.7453	-.1430	-.3650	-.5715
53	-1.1736	-1.1130	-1.0633	-1.0634	-.0606	-.1104	-.1102
54	-11.5779	-11.5369	-10.3191	-9.1738	-.0410	-1.2587	-2.4040
55	-4.5018	-4.4644	-3.7859	-3.2190	-.0375	-.7159	-1.2828
56	.7522	.6707	-.3692	-1.5008	.0815	1.1214	2.2930
57	-1.0307	-1.0750	-.5165	-.0848	.0443	-.5142	-.9458
58	12.2628	12.2471	11.5127	10.9566	.0158	.7501	1.3062
59	.7518	.7548	.6186	.4852	-.0030	.1332	.2666
60	-9.5389	-9.5130	-9.2400	-8.9908	-.0259	-.2988	-.5481
61	6.3807	6.3675	5.1306	3.6772	.0133	1.2501	2.7035
62	5.5039	5.4410	5.7712	6.3909	.0629	-.2874	-.8871
63	.2109	.1774	-.2026	-.5499	.0335	.4135	.7608
64	2.5016	2.4678	2.3645	2.2363	.0337	.1370	.2653

Tab. 5.4: Fortsetzung

65	-3.5786	-3.4843	-3.6045	-3.6938	-.0943	-.0259	.1152
66	-20.4546	-20.4345	-19.1359	-17.9348	-.0201	-1.3186	-2.5194
67	-1.4065	-1.3956	-2.7470	-4.0537	-.0109	1.3405	2.6472
68	22.1964	22.2457	22.6309	23.0007	-.0493	-.4345	-.8043
69	1.8235	2.2002	2.0383	1.8528	-.3767	-.2148	-.0293
70	3.2454	3.2815	3.1750	3.0478	-.0361	.0704	.1976
71	-.0914	.3494	.2917	.3079	-.4408	-.3831	-.3993
72	-5.9440	-4.1937	-3.2985	-2.3650	-1.7502	-2.6455	-3.5790
73	-.4719	.5454	.6494	.8057	-1.0174	-1.1213	-1.2777
74	2.9903	3.4275	2.5293	1.9635	-.4372	.4610	1.0269
75	-1.1481	.5030	.4883	.6634	-1.6511	-1.6364	1.8115
76	-7.3121	-6.0720	-5.9478	-5.7132	-1.2401	-1.3643	-1.5989
77	5.7886	7.9565	7.3862	7.0141	-2.1679	-1.5976	-1.2255
78	1.0606	1.5077	1.2765	1.3322	-.4471	-.2159	-.2716

Wegen des verhältnismäßig guten Abschneidens des zweiten Verfahrens, bei dem man die Funktion $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ nach $\vec{k}$ differenziert, wurden die Matrixelemente des Impulsoperators $\vec{p}$ mit zwei weiteren Ansätzen für die Radialfunktionen berechnet und damit Gl. (5.64) ausgewertet.

i) Statt drei Radialfunktionen pro Bahndrehimpuls ℓ , wie es bisher der Fall war, werden fünf pro ℓ , mit einem maximalen Wert $L = 2$, betrachtet. Tab. 5.5 zeigt die verwendeten $E_{S\ell}$. (Im folgenden als zweiter Ansatz bezeichnet)

Tab. 5.5: $E_{S\ell}$ in Ry für Kupfer

$\ell = 0$	-8.379368	-8.184223	-0.5062	2.20	8.00
$\ell = 1$	-5.711400	-5.436277	-4.7000	0.0396	3.50
$\ell = 2$	-1.039059	-0.629516	0.2076	2.50	7.00

ii) Zusätzlich werden drei Radialfunktionen für $\ell = 3$ berücksichtigt, d.h. $L = 3$, wobei die drei Energien $E_{S,3}$ in Ry

-0.50 4.50 7.30

verwandt wurden. (Im folgenden als dritter Ansatz bezeichnet)

In Tab. 5.6 haben wir die Gültigkeit der Summenregel für die drei Ansätze illustriert, wobei wir uns nur auf den Energiebereich beschränkt haben, in dem die Energiebandstrukturen

nahezu gleich sind.

Zunächst entnehmen wir aus dieser Tabelle, daß die Mitnahme zusätzlicher Radialfunktionen bei den untersten vier Bändern eine beachtliche Verbesserung gebracht hat, wobei wir noch bemerken, daß die Ergebnisse des zweiten und dritten Ansatzes miteinander nahezu übereinstimmen.

Im Energiebereich der Valenzbänder wird erst eine deutliche Verbesserung durch den dritten Ansatz erreicht. Das Vorzeichen der zweiten Ableitung der Energie $\epsilon_{n\vec{k}}$ wird aber beim zweituntersten unbesetzten Band von den beiden letzten Ansätzen richtig wiedergegeben.

Damit ist klar, daß der dritte Ansatz deutlich besser abschneidet. Die Berechnung der inversen DEK $\epsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$ fordert jedoch nicht nur die Kenntnis von $\epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$ im langwelligen Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$, sondern auch die der Elemente $\epsilon(\vec{q}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$ und $\epsilon(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$, wobei $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ von Null verschieden sind. Es müssen deshalb auch die Matrixelemente $\langle n', \vec{k}' | e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} | n, \vec{k} \rangle$ bekannt sein, wobei u.a. auch Integrale über das Produkt zweier Besselfunktionen mit einer Radialfunktion auftreten (siehe Gl. (5.4) - (5.7)), deren numerische Auswertung sehr zeitaufwendig ist. Es wurde deshalb nur der 2. Ansatz weiterverfolgt, bei dem fünf Radialfunktionen für jeden Bahndrehimpuls ℓ mit $L=2$ zugrundegelegt wurden.

Tab. 5.6: Summenregel gemäß Gl.(5.64); $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (0.75, 0.25, 0.25)$

n	DE2(n, $\vec{k}$)	1. Ansatz	2. Ansatz	3. Ansatz
1	-.2500	-.1614	-.1949	-.1950
2	-.2497	-.1493	-.1939	-.1940
3	-.2499	-.1459	-.1956	-.1957
4	-.2503	-.1433	-.1980	-.1981
5	-.2480	-.1698	-.1738	-.2178
6	-.2407	-.1590	-.1626	-.2059
7	-.2610	-.1629	-.1699	-.2240
8	-.1584	-.0434	-.0493	-.1176
9	-.3197	-.2041	-.2098	-.2733
10	-.1066	-.0472	-.0559	-.0811
11	.0477	.0920	.0833	.0668
12	-.0365	.0073	-.0033	-.0186

6. Berechnung der mikroskopischen DEK von Cu

In diesem Abschnitt werden wir u.a. das Verhalten der statischen DEK im langwelligen Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ betrachten. Weiter möchten wir den Einfluß der Nichtdiagonalelemente von $\varepsilon(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$ auf die inverse mikroskopische DEK $\varepsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$ untersuchen. Es erweist sich als zweckmäßig, die DEK (2.34) in $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ zu symmetrisieren, indem man eine neue hermitesche Matrix $\kappa(\vec{q}, \omega)$ gemäß

$$(6.1) \quad \kappa(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + 4\pi \frac{\alpha(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)}{|\vec{q}+\vec{k}| |\vec{q}+\vec{k}'|}$$

definiert. Die ursprüngliche DEK $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$, Gl. (2.34) oder (2.35), ist dann gegeben durch

$$(6.2) \quad \varepsilon(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega) = \frac{|\vec{q}+\vec{k}'|}{|\vec{q}+\vec{k}|} \kappa(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$$

und ihre Inverse durch

$$(6.3) \quad \varepsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega) = \frac{|\vec{q}+\vec{k}'|}{|\vec{q}+\vec{k}|} \kappa^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', \omega)$$

mit

$$(6.4) \quad \sum_{\vec{k}''} \kappa^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}'', \omega) \kappa(\vec{q}+\vec{k}'', \vec{q}+\vec{k}', \omega) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} .$$

6.1 Die statische DEK $\underline{\varepsilon}(\vec{q}, 0)$

6.1.1 Verhalten der statischen DEK für kleine Werte von $\vec{q}$

Durch Einsetzen von $\frac{1}{\tau} \pm i\omega = 0$ in (2.34) erhalten wir die statische DEK

$$(6.5) \quad \kappa(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', 0) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + 4\pi \frac{\alpha(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}+\vec{k}', 0)}{|\vec{q}+\vec{k}| |\vec{q}+\vec{k}'|},$$

die reellwertig ist.

Wir wollen zunächst das Verhalten der symmetrischen DEK $\underline{\kappa}(\vec{q}, 0)$ für $\vec{q} \rightarrow 0$ untersuchen. Beginnen wir mit dem Matrixelement $\vec{k} = \vec{k}' = 0$. Gemäß den Gleichungen (5.18) und (5.50) können wir die Matrixelemente $\langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ folgendermaßen ausdrücken:

$$(6.6) \quad \langle n', \vec{k}+\vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle = \begin{cases} 1 & n = n' \\ \frac{n}{m} \vec{q} \frac{\langle n' \vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle}{\varepsilon_{n'\vec{k}} - \varepsilon_{n\vec{k}}} & n \neq n' \end{cases}$$

Wir setzen die Gleichung (6.6) in (2.35) ein, vertauschen die Bänder n und n' in den die Heaviside-Funktion $\Theta(E_F - \varepsilon_{n', \vec{k}+\vec{q}})$ enthaltenden Termen miteinander, benutzen die Linearisierung der Stufenfunktion

$$(6.7) \quad \Theta(E_F - \epsilon_{n, \vec{k} + \vec{q}}) = \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) + (\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n, \vec{k} + \vec{q}}) \delta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})$$

und erhalten

$$(6.8) \quad \kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0) = 1 + \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{q^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \delta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) -$$

$$\frac{16\pi e^2}{3\Omega} \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'}' \frac{|\langle n\vec{k} | \vec{p} | n'\vec{k} \rangle|^2}{(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}})^3} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) .$$

Für kleine Werte von $\vec{q}$ verhält sich die statische DEK $\kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0)$ wie $\frac{1}{q^2}$. Das ist eine bekannte Eigenschaft der DEK, die schon beim homogenen Elektronengas auftritt.

Analog zu den vorhergehenden Überlegungen können wir auch die Nichtdiagonalelemente der Matrix $\kappa(\vec{q}, 0)$ herleiten. Für die Matricelemente $\vec{k} = 0$ und $\vec{k}' \neq 0$ finden wir

$$(6.9) \quad \kappa(\vec{q}, \vec{q} + \vec{k}', 0) = \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{q}| |\vec{k}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \langle n\vec{k} | e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle \delta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})$$

$$+ \frac{16\pi e^2}{\Omega} \frac{\hbar}{m} \frac{1}{|\vec{k}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'}' \langle n\vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{p} | n'\vec{k} \rangle \langle n'\vec{k} | e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle \cdot$$

$$\frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})}{(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}})^2} .$$

Wesentlich ist nun, daß der zweite Summand um den Faktor $|\vec{q}|$ kleiner als der erste ist, er kann also im Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ vernachlässigt werden. Die Matrixelemente $\kappa(\vec{q}, \vec{q} + \vec{k}', 0)$ und $\kappa(\vec{q} + \vec{k}', \vec{q}, 0)$ verhalten sich wie $\frac{1}{|\vec{q}|}$. Dies bedeutet, daß sich die Nichtdiagonalelemente $\varepsilon(\vec{q}, \vec{q} + \vec{k}', 0)$ für $\vec{q} \rightarrow 0$ wie $\frac{1}{q^2}$ und die $\varepsilon(\vec{q} + \vec{k}', \vec{q}, 0)$ wie $1'$ verhalten.

Sind sowohl $\vec{k}$ als auch $\vec{k}'$ von Null verschieden, so erhalten wir den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 (6.10) \quad \kappa(\vec{k}, \vec{k}', 0) &= \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{k}| |\vec{k}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \langle n\vec{k} | e^{i\vec{k}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \langle n\vec{k} | * \\
 &\quad e^{i\vec{k}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \delta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) - \frac{16\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{k}| |\vec{k}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{k}\vec{r}} | n'\vec{k} \rangle \\
 &\quad \langle n'\vec{k} | e^{i\vec{k}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle \frac{\partial(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}})}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n'\vec{k}}}.
 \end{aligned}$$

Aus diesem Ausdruck ist es ersichtlich, daß die Größe $\kappa(\vec{k}, \vec{k}', 0)$ für alle $\vec{k}$ und $\vec{k}'$, $(\vec{k}, \vec{k}') \neq (0, 0)$, einen endlichen, von Null verschiedenen Wert besitzt.

6.1.2 Verhalten der inversen statischen DEK $\underline{\kappa}^{-1}(\vec{q}, 0)$

In diesem Abschnitt wollen wir den langwelligen Grenzfall der inversen statischen DEK betrachten. Zu diesem Zweck schreibt man das Gleichungssystem (6.4) in der Form

$$(6.11) \quad \kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0) \kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0) + \sum_{\vec{K}'' \neq 0} \kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q} + \vec{K}'', 0) \kappa(\vec{q} + \vec{K}'', \vec{q}, 0) = 1$$

$$(6.12) \quad \kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0) \kappa(\vec{q}, \vec{q} + \vec{K}', 0) + \sum_{\vec{K}'' \neq 0} \kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q} + \vec{K}'', 0) \kappa(\vec{q} + \vec{K}'', \vec{q} + \vec{K}', 0) = 0$$

für alle $\vec{K}' \neq 0$

$$(6.13) \quad \kappa^{-1}(\vec{q} + \vec{K}, \vec{q}, 0) \kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0) + \sum_{\vec{K}'' \neq 0} \kappa^{-1}(\vec{q} + \vec{K}, \vec{q} + \vec{K}'', 0) \kappa(\vec{q} + \vec{K}'', \vec{q}, 0) = 0$$

für alle $\vec{K} \neq 0$

$$(6.14) \quad \kappa^{-1}(\vec{q} + \vec{K}, \vec{q}, 0) \kappa(\vec{q}, \vec{q} + \vec{K}', 0) + \sum_{\vec{K}'' \neq 0} \kappa^{-1}(\vec{q} + \vec{K}, \vec{q} + \vec{K}'', 0) * \kappa(\vec{q} + \vec{K}'', \vec{q} + \vec{K}', 0) = \delta_{\vec{K}\vec{K}'}, \quad \text{für alle } (\vec{K}, \vec{K}') \neq (0, 0).$$

Sei $\underline{\gamma}(\vec{q}, 0)$ die Matrix, die sich aus $\underline{\kappa}(\vec{q}, 0)$ durch Streichen der ersten Zeile und Spalte (wo $\vec{K} = 0$ oder $\vec{K}' = 0$) ergibt und $\underline{\gamma}^{-1}(\vec{q}, 0)$ ihre Inverse; d.h.

$$(6.15) \quad \sum_{\vec{K}' \neq 0} \kappa(\vec{K}'', \vec{K}', 0) \gamma^{-1}(\vec{K}', \vec{K}''', 0) = \delta_{\vec{K}'' \vec{K}'''} \quad \text{für alle } (\vec{K}'', \vec{K}''') \neq (0, 0).$$

Wir multiplizieren die Gleichung (6.12) mit $\gamma^{-1}(\vec{k}', \vec{k}'', 0)$ und summieren über alle von Null verschiedenen reziproken Gittervektoren $\vec{k}'$. Wegen (6.15) bekommen wir

$$(6.16) \quad \kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q} + \vec{k}'', 0) = -\kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0) \sum_{\vec{k}' \neq 0} \kappa(\vec{q}, \vec{q} + \vec{k}', 0) \gamma^{-1}(\vec{k}', \vec{k}'', 0)$$

für alle $\vec{k}'' \neq 0$.

Wegen der Symmetrie der Matrizen $\underline{\kappa}(\vec{q}, 0)$, $\underline{\kappa}^{-1}(\vec{q}, 0)$, $\underline{\gamma}^{-1}(\vec{q}, 0)$ folgt auch

$$(6.17) \quad \kappa^{-1}(\vec{q} + \vec{k}', \vec{q}, 0) = -\kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0) \sum_{\vec{k}'' \neq 0} \gamma^{-1}(\vec{k}, \vec{k}'', 0) \kappa(\vec{q} + \vec{k}'', \vec{q}, 0) .$$

Durch Einsetzen dieser beiden Ausdrücke in (6.14) gelangen wir zu der Gleichung

$$(6.18) \quad \kappa^{-1}(\vec{k}, \vec{k}', 0) = \gamma^{-1}(\vec{k}, \vec{k}', 0) + \kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0) \sum_{\vec{k}'' \neq 0} \gamma^{-1}(\vec{k}, \vec{k}'', 0) \kappa(\vec{q} + \vec{k}'', \vec{q}, 0) - \sum_{\vec{k}''' \neq 0} \kappa(\vec{q}, \vec{q} + \vec{k}''', 0) \gamma^{-1}(\vec{k}''', \vec{k}', 0) \text{ für alle } (\vec{k}, \vec{k}') \neq (0, 0)$$

und aus (6.12) folgt

$$(6.19) \quad \kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0) = \frac{1}{\kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0) - \sum_{\vec{k}'' \neq 0} \sum_{\vec{k}''' \neq 0} \kappa(\vec{q}, \vec{q} + \vec{k}'', 0) \gamma^{-1}(\vec{k}'', \vec{k}''', 0) \kappa(\vec{q} + \vec{k}''', \vec{q}, 0)} .$$

Wird $\kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0)$ in (6.16)-(6.18) eingesetzt, so erhält man die anderen Elemente der inversen statischen DEK $\varepsilon_{\kappa}^{-1}(\vec{q}, 0)$. Nach Abschnitt 6.1.1 finden wir weiter

$$(6.20) \quad \begin{aligned} \varepsilon^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0) &\sim q^2 & \varepsilon^{-1}(\vec{q}+\vec{k}, \vec{q}, 0) &\sim q^2 \\ \varepsilon^{-1}(\vec{q}, \vec{q}+\vec{k}', 0) &\sim q^0 & \varepsilon^{-1}(\vec{k}, \vec{k}', 0) &\sim q^0 \end{aligned}$$

Dem üblichen Vorgehen folgend [Adler 1962] definieren wir eine makroskopische DEK gemäß

$$(6.21) \quad \varepsilon_M(\vec{q}) := \frac{1}{\kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0)} = \kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0) - \sum_{\vec{k} \neq 0} \sum_{\vec{k}' \neq 0} \kappa(\vec{q}, \vec{q}+\vec{k}, 0) \gamma^{-1}(\vec{k}, \vec{k}', 0) * \kappa(\vec{q}+\vec{k}', \vec{q}, 0) ,$$

welche das Abschirmverhalten der Elektronen in der makroskopischen Physik beschreibt. Man beachte, daß $\varepsilon_M(\vec{q})$ nicht mit $\varepsilon(\vec{q}, \vec{q}, 0) = \kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0)$ übereinstimmt. Vielmehr treten Feldkorrekturen auf, die durch die Doppelsumme über $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ in (6.21) gegeben sind. Wegen (6.9) zeigen diese lokalen Feldkorrekturen dieselbe $\frac{1}{q^2}$ -Singularität wie $\kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0)$. Die wellenzahlabhängige makroskopische DEK $\varepsilon_M(\vec{q})$ bewirkt daher für $\vec{q} \rightarrow 0$ dasselbe Abschirmverhalten, wie es vom homogenen Elektronengas bekannt ist. Ihr Zahlenwert wird durch lokale Feldkorrekturen beeinflusst.

6.2 Bedeutung der lokalen Feldkorrekturen für die statische DEK im langwelligen Grenzfall

Die statische DEK $\underline{\epsilon}(\vec{q}, 0)$ und ihre Inverse $\underline{\epsilon}^{-1}(\vec{q}, 0)$ von Kupfer wurden bereits 1976 von Kubo et al für die hochsymmetrischen $\vec{q}$ -Richtungen Δ, Σ, Λ berechnet. Dabei wurden die Bandstruktur $\epsilon_{n\vec{k}}$ und die Wellenfunktion $\langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle$ mit Hilfe des APW-Verfahrens bestimmt. Es wurden die acht nächsten Nachbarn $\vec{K}$ im reziproken Gitter, also $\vec{K} = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, \pm 1, \pm 1)$, betrachtet und gezeigt, daß die Nichtdiagonalelemente im allgemeinen nicht vernachlässigbar sind.

Die Gleichung (6.8) zeigt, daß für $\vec{q} \rightarrow 0 \kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0) \rightarrow \infty$ geht. Damit $\kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0)$ einen endlichen Wert besitzt und die Näherungen (6.8)-(6.10) gültig bleiben, haben wir $q = 0.06 \frac{2\pi}{a}$ gesetzt. Für diesen Wert wurde die statische DEK von Kupfer und ihre Inverse aus den Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$ und die Eigenfunktionen $\psi_{n\vec{k}}$ berechnet, die mittels des MAPW-Formalismus erhalten worden sind. Betrachtet wurden die acht ersten und die sechs zweiten Nachbarn in $\vec{K}$ und $\vec{K}'$, sodaß die zu invertierende DEK Matrix den Rang 15 besaß.

Gemäß

$$(6.22) \quad \chi(\vec{q} + \vec{K}, \vec{q} + \vec{K}', 0) := \frac{\Omega}{4\pi e} |\vec{q} + \vec{K}| |\vec{q} + \vec{K}'| \{ \kappa(\vec{q} + \vec{K}, \vec{q} + \vec{K}', 0) - \delta_{\vec{K}\vec{K}'} \}$$

definieren wir die statische Suszeptibilität, deren Elemente im Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ beschränkt bleiben.

In Tab. 6.1 sind die Werte der Elemente der statischen Suszeptibilität, der symmetrischen DEK und ihrer Inversen für $q = 0.06 \frac{2\pi}{a}$ angegeben. Daraus entnimmt man, daß gerade die Nichtdiagonalelemente $\kappa(\vec{q}, \vec{q} + \vec{k}', 0)$, welche wesentlich zur makroskopischen DEK $\epsilon_M(\vec{q})$ beitragen (siehe Gl. (6.21)), einen großen Wert annehmen. Sie können also nicht vernachlässigt werden. Dies erklärt auch die Abweichung des Elements $\kappa(\vec{q}, \vec{q}, 0)$ von der Größe $\epsilon_M(\vec{q})$, für die wir 235.399 gefunden haben.

Aus Tab. 6.1 entnimmt man weiter, daß der Wert der Diagonalelemente $\kappa(\vec{k}, \vec{k}, 0)$, mit $\vec{k} \neq 0$, bei 1.5 und der der Nichtdiagonalelemente zwischen Vektoren gleichen Betrages bei 0.2 liegt. Die Nichtdiagonalelemente $\kappa^{-1}(\vec{q} + \vec{k}, \vec{q} + \vec{k}', 0)$ mit $(\vec{k}, \vec{k}') \neq (0, 0)$ sind wesentlich kleiner als die Diagonalelemente $\kappa^{-1}(\vec{q} + \vec{k}, \vec{q} + \vec{k}, 0)$. Bemerkenswert ist, daß das Matrixelement $\kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0)$ kleiner als $\kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q} + \vec{k}', 0)$ ist.

Mit den Zahlenwerten der Tabelle 6.1 können wir auch illustrieren, daß eine Approximation der Art

$$(6.23) \quad \kappa^{-1}(\vec{q} + \vec{k}, \vec{q} + \vec{k}, 0) = \frac{1}{\kappa(\vec{q} + \vec{k}, \vec{q} + \vec{k}, 0)},$$

die auf einer Vernachlässigung der Nichtdiagonalelemente von $\kappa(\vec{q} + \vec{k}, \vec{q} + \vec{k}', 0)$ beruht, nicht angemessen ist. Sie führt zu

$$\begin{aligned} \kappa^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, 0) &= 0.003 & \kappa^{-1}(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}, 0) &= 0.641 & \text{für } \vec{K} = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, \pm 1, \pm 1) \\ (6.24) \\ \kappa^{-1}(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}, 0) &= 0.726 & \text{für } \vec{K} = \frac{2\pi}{a}(\pm 2, 0, 0), (0, \pm 2, 0), (0, 0, \pm 2) \end{aligned}$$

und ist also deutlich verschieden von den entsprechenden in Tab. 6.1 angegebenen Werten.

Dieses Resultat legt den Schluß nahe, daß für eine adäquate Berechnung der inversen DEK die Berücksichtigung der lokalen Feldkorrekturen erforderlich ist; insbesondere für die Elemente $\kappa(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', 0)$ mit nichtverschwindenden reziproken Gittervektoren.

Tab. 6.1: Verschiedene Werte von $\chi(\vec{q}, 0)$, $\kappa(\vec{q}, 0)$ und $\kappa^{-1}(\vec{q}, 0)$ für $q = 0.06 \frac{2\pi}{a}$

$\vec{K}(2\pi/a)$	$\vec{K}'(2\pi/a)$	$\chi(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', 0)$	$\kappa(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', 0)$	$\kappa^{-1}(\vec{q}+\vec{K}, \vec{q}+\vec{K}', 0)$
0 0 0	0 0 0	3.343	347.918	0.004
0 0 0	1 1 1	0.862	3.099	-0.013
0 0 0	2 0 0	0.784	2.439	-0.011
1 1 1	1 1 1	4.487	1.559	1.041
1 1 1	-1 -1 -1	1.424	0.177	0.041
1 1 1	-1 1 1	1.679	0.209	0.041
1 1 1	1 -1 -1	1.498	0.187	0.041
1 1 1	2 0 0	1.803	0.194	0.032
1 1 1	-2 0 0	1.530	0.165	0.032
2 0 0	2 0 0	4.037	1.377	1.025
2 0 0	-2 0 0	2.196	0.205	0.025
2 0 0	0 2 0	1.464	0.137	0.025

6.3 Untersuchung der dynamischen DEK

Zum Verständnis der optischen Eigenschaften eines Festkörpers ist die Frequenzabhängigkeit der DEK im langwelligen Grenzfall nötig. In diesem Spezialfall stimmen die longitudinale und transversale DEK überein [Adler 1962].

6.3.1 Verhalten von $\epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$ für $\vec{q} \rightarrow 0$

Im Gegensatz zur statischen DEK ist die dynamische Dielektrizitätsfunktion eine komplexe Größe. Ihr Diagonalelement $\epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$ ist gegeben durch

$$(6.25) \quad \epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{\vec{q}^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} |\langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle|^2 \cdot$$

$$\frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) - \Theta(E_F - \epsilon_{n', \vec{k} + \vec{q}})}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k} + \vec{q}} + \hbar\omega + i\hbar/\tau}.$$

Zur weiteren Auswertung benutzen wir die Beziehung

$$(6.26) \quad |\langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle|^2 = \delta_{nn'} + \frac{\hbar^2}{m^2} \frac{1}{q^2} \sum_{n''} \frac{|\langle n', \vec{k} | \hat{p} | n\vec{k} \rangle|^2}{(\epsilon_{n''\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}})^2} \delta_{nn''},$$

wobei $\hat{p}$ den Impulsoperator in der Richtung des Ausbrei-

tungsvektors $\vec{q}$ bezeichnet. Sie legt nahe, von einem Intrabandanteil (erstes Glied) und einem Interbandanteil (Summe über n'') der DEK zu sprechen. Wir spalten (6.25) in Realteil ε_1 und Imaginärteil ε_2 auf. Dies ergibt

$$(6.27) \quad \varepsilon_1^{\text{intraband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{q^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \frac{\Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) - \Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}+\vec{q}})}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega}$$

$$(6.28) \quad \varepsilon_1^{\text{interband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} \frac{| \langle n' \vec{k} | \hat{p} | n \vec{k} \rangle |^2}{(\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n' \vec{k}})^2} \cdot$$

$$\frac{\Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) - \Theta(E_F - \varepsilon_{n' \vec{k}+\vec{q}})}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n' \vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega}$$

$$(6.29) \quad \varepsilon_2^{\text{intraband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{q^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n [\Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) - \Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}+\vec{q}})]$$

$$\delta(\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega)$$

$$(6.30) \quad \varepsilon_2^{\text{interband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} \frac{| \langle n' \vec{k} | \hat{p} | n \vec{k} \rangle |^2}{(\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n' \vec{k}})^2} \cdot$$

$$[\Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) - \Theta(E_F - \varepsilon_{n' \vec{k}+\vec{q}})] \delta(\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n' \vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega) \cdot$$

Der Realteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$ ist gegeben durch

$$(6.31) \quad \text{Re } \varepsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = \varepsilon_1^{\text{intraband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) + \varepsilon_1^{\text{interband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$$

und der Imaginärteil durch

$$(6.32) \quad \text{Im } \varepsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = \varepsilon_2^{\text{intraband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) + \varepsilon_2^{\text{interband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) .$$

Durch die Transformation $\vec{k} + \vec{q} \rightarrow \vec{k}$ (siehe Gl. (2.29)) können wir bei $\text{Re } \varepsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$ die Stufenfunktion $\Theta(E_F - \varepsilon_{n', \vec{k} + \vec{q}})$ durch $\Theta(E_F - \varepsilon_{n, \vec{k}})$ ersetzen. Bei den Interbandbeiträgen machen wir die Substitution

$$(6.33) \quad \sum_{\vec{k}} \frac{\Theta(E_F - \varepsilon_{n, \vec{k} + \vec{q}})}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n, \vec{k} + \vec{q}} + \hbar\omega} = - \sum_{\vec{k}} \frac{\Theta(E_F - \varepsilon_{n, \vec{k}})}{\varepsilon_{n, \vec{k}} - \varepsilon_{n\vec{k} - \vec{q}} - \hbar\omega} .$$

Für Intrabandübergänge sind n und n' gleich; die Gleichung (6.33) liefert

$$(6.34) \quad \sum_{\vec{k}} \frac{\Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) - \Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k} + \vec{q}})}{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n\vec{k} + \vec{q}} + \hbar\omega} = \sum_{\vec{k}} \Theta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) \left[\frac{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n\vec{k} + \vec{q}} - \hbar\omega}{(\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n\vec{k} + \vec{q}})^2 - \hbar^2 \omega^2} + \frac{\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n\vec{k} - \vec{q}} + \hbar\omega}{(\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_{n\vec{k} - \vec{q}})^2 - \hbar^2 \omega^2} \right] .$$

Im Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ gelten die Näherungen

$$(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}+\vec{q}})^2 \approx (\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}-\vec{q}})^2 \ll \hbar^2 \omega^2$$

$$(6.35) \quad \epsilon_{n\vec{k} \pm \vec{q}} = \epsilon_{n\vec{k}} \pm \vec{q} \nabla \epsilon_{n\vec{k}} + \frac{1}{2} q^2 \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_\mu^2} \quad \text{mit} \quad \partial_{k_\mu} = q_i^0 \partial_{k_i}$$

und Gleichung (6.27) erhält die Gestalt

$$(6.36) \quad \epsilon_1^{\text{intraband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \cdot \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_\mu^2}.$$

Ein Nachteil dieses Ausdrucks ist, daß er die zweite Ableitung der Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$ nach dem Wellenvektor $\vec{k}$ für besetzte und teilbesetzte Bänder explizit enthält. Wie wir in Abschnitt 5.2.6 gezeigt haben, ist es nicht sinnvoll, sie durch die Identität (5.61) auszudrücken. Es wäre zwar möglich, sie durch numerische Differentiation aus dem Gradienten der Energie gemäß (5.62) zu bestimmen, aber die Summation über $\vec{k}$ ermöglicht einen anderen Weg. Dazu schreiben wir (6.36) in der Form

$$(6.37) \quad \epsilon_1^{\text{intraband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} q_i^0 q_j^0 \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j}.$$

In einem kubischen Medium gilt für einen Tensor der total-symmetrischen Darstellung

$$(6.38) \quad T_{ij} = \delta_{ij} T \quad \text{mit} \quad T = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 T_{ii} \quad ,$$

wobei T_{ij} die Elemente eines beliebigen Tensors zweiter Stufe sind.

Mit

$$(6.39) \quad T_{ij} = \sum_{\vec{k} \in BZ_1} \sum_n \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_i \partial k_j}$$

gelangen wir zu der Gleichung

$$(6.40) \quad \epsilon_1^{\text{intraband}}(0,0,\omega) = 1 - \frac{8\pi e^2}{3\Omega} \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \sum_{\vec{k} \in BZ_1} \sum_n \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \Delta \epsilon_{n\vec{k}} \quad .$$

Unter Beachtung von (4.2) läßt sich (6.40) mit Hilfe des Gaußschen Integralsatzes vereinfachen:

$$(6.41) \quad \int_{BZ_1} d^3k \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \Delta \epsilon_{n\vec{k}} = \iint_{\tilde{S}_{BZ_1}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \nabla \epsilon_{n\vec{k}} \cdot \vec{ds} - \int_{BZ_1} d^3k \nabla \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \cdot \nabla \epsilon_{n\vec{k}} \quad .$$

Aus Symmetriegründen verschwindet das Oberflächenintegral (siehe Anhang 2); wir finden somit

$$(6.42) \quad \epsilon_1^{\text{intraband}}(0,0,\omega) = 1 - \frac{8\pi e^2}{3\Omega} \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n |\nabla \epsilon_{n\vec{k}}|^2 \delta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}).$$

Die Interband-Beiträge zum Realteil $\text{Re} \epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$ sind durch (6.28) definiert.

Da n stets von n' verschieden ist, können wir die $\vec{q}$ -Abhängigkeit der Energien ($\vec{q} \rightarrow 0$) vernachlässigen.

$$(6.43) \quad \epsilon_1^{\text{interband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} \frac{|\langle n'\vec{k} | \hat{p} | n\vec{k} \rangle|^2}{(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}})^2} \cdot$$

$$\left[\frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega} - \frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n'\vec{k}})}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega} \right]$$

Wir vertauschen in dem die Heaviside-Funktion $\Theta(E_F - \epsilon_{n'\vec{k}})$ enthaltenden Term n und n' miteinander ($n' \rightarrow n$)

$$(6.44) \quad \frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n'\vec{k}})}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega} \longrightarrow - \frac{\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} - \hbar\omega},$$

benutzen die Symmetrieeigenschaften eines Tensors zweiter Stufe in einem kubischen Medium (6.38) und erhalten so den Ausdruck

$$(6.45) \quad \epsilon_1^{\text{interband}}(0,0,\omega) = - \frac{8\pi e^2}{3\Omega} \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} \frac{|\langle n'\vec{k} | \hat{p} | n\vec{k} \rangle|^2}{(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}})^2} \cdot$$

$$\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \left[\frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} - \hbar\omega} \right].$$

Für numerische Rechnungen empfiehlt sich eine zu (6.45) äquivalente Darstellung

$$(6.46) \quad \epsilon_1^{\text{interband}}(0,0,\omega) = - \frac{8\pi e^2}{3\Omega} \frac{1}{m^2 \omega^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'}' |\langle n', \vec{k} | \hat{p} | n, \vec{k} \rangle|^2 \cdot$$

$$\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \left\{ \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}} - \hbar\omega} - \frac{2}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}}} \right\},$$

wobei die Beziehung

$$\frac{1}{(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}})^2 (\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}} + \hbar\omega)} = - \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}}} +$$

$$\frac{1}{\hbar\omega} \frac{1}{(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}})^2} + \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}} + \hbar\omega}$$

benutzt wurde.

Analog zu (6.45) leiten wir für die Interband-Beiträge zum Imaginärteil der DEK den folgenden Ausdruck her:

$$(6.47) \quad \epsilon_2^{\text{interband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'}' \frac{|\langle n', \vec{k} | \hat{p} | n, \vec{k} \rangle|^2}{(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}})^2} \cdot$$

$$\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) [\delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}} + \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}} - \hbar\omega)] .$$

Aufgrund der Delta-Funktion ist diese Beziehung nur von Null verschieden, wenn die Gleichung

$$(6.48) \quad (\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}})^2 = \hbar^2 \omega^2$$

erfüllt ist. Da es sich hier um Interbandübergänge $n \neq n'$ handelt, verschwindet (6.47) bei $\omega = 0$. Die Berechnung von $\epsilon_2^{\text{interband}}$ erfolgt nach folgender Beziehung

$$(6.49) \quad \epsilon_2^{\text{interband}}(0, 0, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{3\Omega} \frac{1}{m^2 \omega^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} |\langle n' \vec{k} | \vec{p} | n \vec{k} \rangle|^2 \cdot \\ \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \{ \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} - \hbar\omega) \} .$$

Es bleibt nur noch die Größe $\epsilon_2^{\text{intraband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$ zu bestimmen. Die Transformation $\vec{k} + \vec{q} \rightarrow \vec{k}$ in (6.29) führt auf

$$(6.50) \quad \epsilon_2^{\text{intraband}}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{q^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) [\delta(\hbar\omega + \epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}+\vec{q}}) - \\ - \delta(\hbar\omega - \epsilon_{n\vec{k}} + \epsilon_{n\vec{k}-\vec{q}})] .$$

Für hinreichend kleine Werte von $\vec{q}$ sind die Energiedifferenzen $(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}+\vec{q}})$ und $(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}-\vec{q}})$ auch klein, sodaß wir formal die Delta-Funktion um den Punkt $\hbar\omega$ entwickeln können:

$$(6.51) \quad \delta(\hbar\omega + \epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}+\vec{q}}) = \delta(\hbar\omega) + (\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}+\vec{q}}) \frac{d\delta(\hbar\omega)}{d(\hbar\omega)} \Big|_{\hbar\omega}$$

$$(6.52) \quad \delta(\hbar\omega + \epsilon_{n\vec{k}-\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}}) = \delta(\hbar\omega) + (\epsilon_{n\vec{k}-\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}}) \frac{d\delta(\hbar\omega)}{d(\hbar\omega)} \Big|_{\hbar\omega} .$$

Unter Beachtung von (6.35) finden wir endgültig

$$(6.53) \quad \epsilon_2^{\text{intraband}}(0,0,\omega) = -\frac{8\pi^2 e^2}{\Omega} \delta'(\hbar\omega) \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_\mu^2} ,$$

wobei $\delta'(\hbar\omega)$ als Ableitung einer Distribution mit einer gewissen Vorsicht zu nehmen ist. Wie man sich leicht vergewissert, ist sie nur in der Umgebung $\omega = 0$ von Null verschieden.

Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind voneinander abhängig. Der Zusammenhang zwischen den beiden Größen lautet

$$(6.54) \quad \text{Re } \epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im } \epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega' ,$$

$$(6.55) \quad \text{Im } \epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Re } \epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' .$$

Diese Beziehung wird als Dispersionsrelation oder Kramers-Kronig-Beziehung bezeichnet.

6.3.2 Numerische Resultate für $\epsilon(0,0,\omega)$

Die Radialfunktionen wurden wie in Tab. 5.5 angegeben gewählt. Gemäß den Gleichungen (6.31), (6.42) und (6.46) wurde der gesamte Realteil von $\epsilon(0,0,\omega)$ berechnet; beim Imaginärteil haben wir nur die Interbandbeiträge (6.49) beachtet. Im Unterschied zu anderen Arbeiten haben wir über alle unbesetzte Zustände summiert, sodaß es zu erwarten ist, daß der Realteil von $\epsilon(0,0,\omega)$ zuverlässig geliefert wird. Dies wird auch bestätigt durch den Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von Belhachemi, die auf der Kramers-Kronig-Relation beruhen ^{*)}.

Da im Spezialfall $\vec{q} \rightarrow 0$ die longitudinale und transversale DEK übereinstimmen, können wir unsere Ergebnisse mit optischen Messungen [Hagemann et al 1975] vergleichen.

Die Frequenzabhängigkeit des Diagonalelements $\epsilon(0,0,\omega)$ ist in Fig. 6.1 und Fig. 6.2 dargestellt. Sie stimmt global gut mit der beobachteten überein. Die beiden ausgeprägten Doppelmaxima bei 0.19 Ry und 0.37 Ry sind in der theoretischen Kurve etwas mehr herausgebildet. Um genauer festzustellen, durch welche Übergänge diese Spitzen verursacht werden, haben wir als Zwischenergebnis die Beiträge der einzelnen Bänder bestimmt und sie in Tab. 6.2 angegeben. Dabei ist zu beachten, daß die neun ersten Bänder vollständig besetzt sind. Die in der fünften Spalte stehenden Werte sind mit einem Bahndrehimpuls

^{*)} Der Unterschied ist kleiner als 0.0001

$L=3$ erzielt. Tab. 6.2 zeigt eindeutig, daß beide Zacken durch Übergänge bedingt sind, an den das teilbesetzte zehnte Band beteiligt ist. Dies ist der Grund, warum dieses Band in Fig. 5.3. - 5.4. speziell betrachtet wurde.

Beim Vergleich der vierten mit der fünften Spalte zeigt sich, daß die Hinzunahme der Radialfunktionen mit $\ell = 3$ kaum einen Einfluß auf $\epsilon_2(0,0,\omega)$ hat.

Auf dem ersten Blick, scheint dies mit Tab. 5.6 im Widerspruch zu stehen. Daß der zweite und dritte Ansatz (siehe Tab. 5.6) die gleichen Ergebnisse bei der DEK liefern, liegt daran, daß die analytischen Ausdrücke für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion sowohl die Heaviside - als auch die Diracsche Delta-Funktion enthalten. Während die Summe über n in der Summenregel (5.64) über alle Bänder geht, sind in (6.49) nur Übergänge zwischen Bändern erlaubt, deren Energiedifferenz dem Wert von $\hbar\omega$ gleich ist. Wegen der sehr guten Übereinstimmung (4. und 5. Spalte in Tab. 6.2) vermuten wir, daß diese energetisch erlaubten Übergänge sowohl von dem zweiten als auch von dem dritten Ansatz richtig wiedergegeben werden.

Abgesehen von der Diskrepanz um 1.78 Ry, ist die Übereinstimmung beim Realteil auch gut. Erstaunlich ist allerdings die Tatsache, daß bereits fünf von den zehn ausgewählten $\vec{k}$ -Punkten fast die gesamte DEK reproduzieren, obwohl die Matrixelemente $\langle n | \vec{k} | \vec{p} | n \vec{k} \rangle$ keineswegs schwach $\vec{k}$ -abhängig sind. Auf die Unstimmigkeit zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven bei der Energie 1.78 Ry werden wir später eingehen.

Fig. 6.1: Realteil des Diagonalelements $\epsilon(0,0,\omega)$

Optische Messungen von Hagemann et al 1975 (---)

Theorie (—)

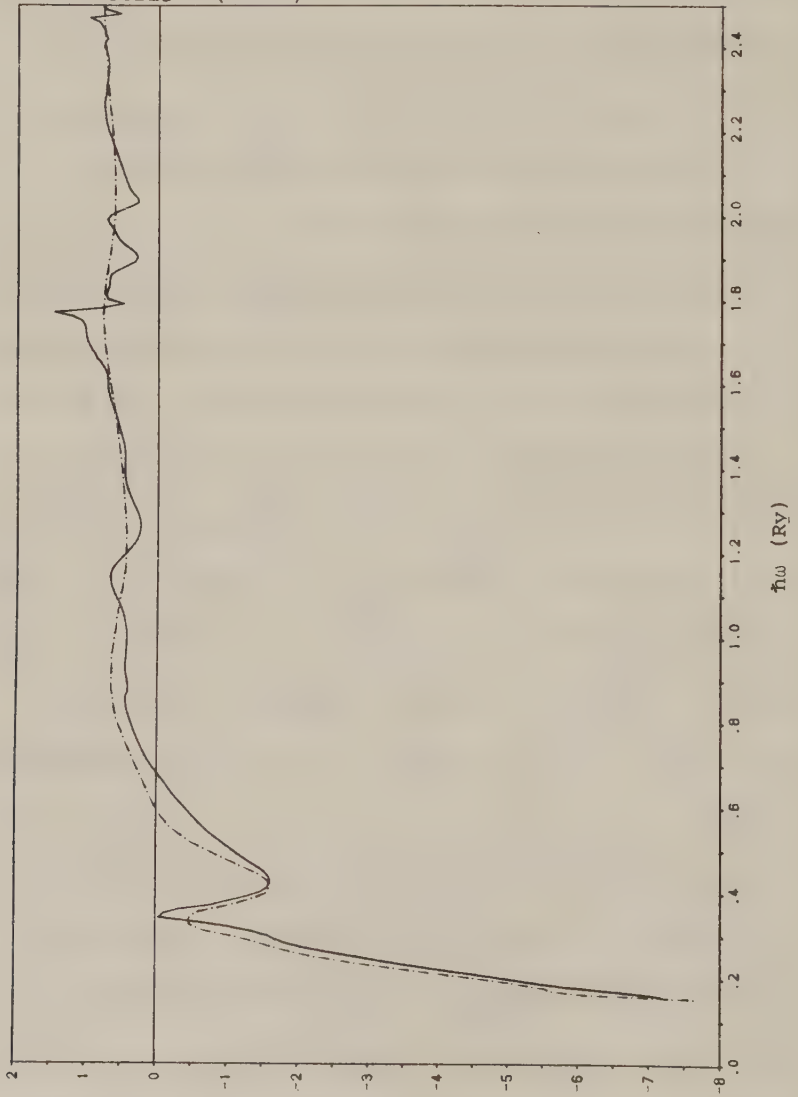
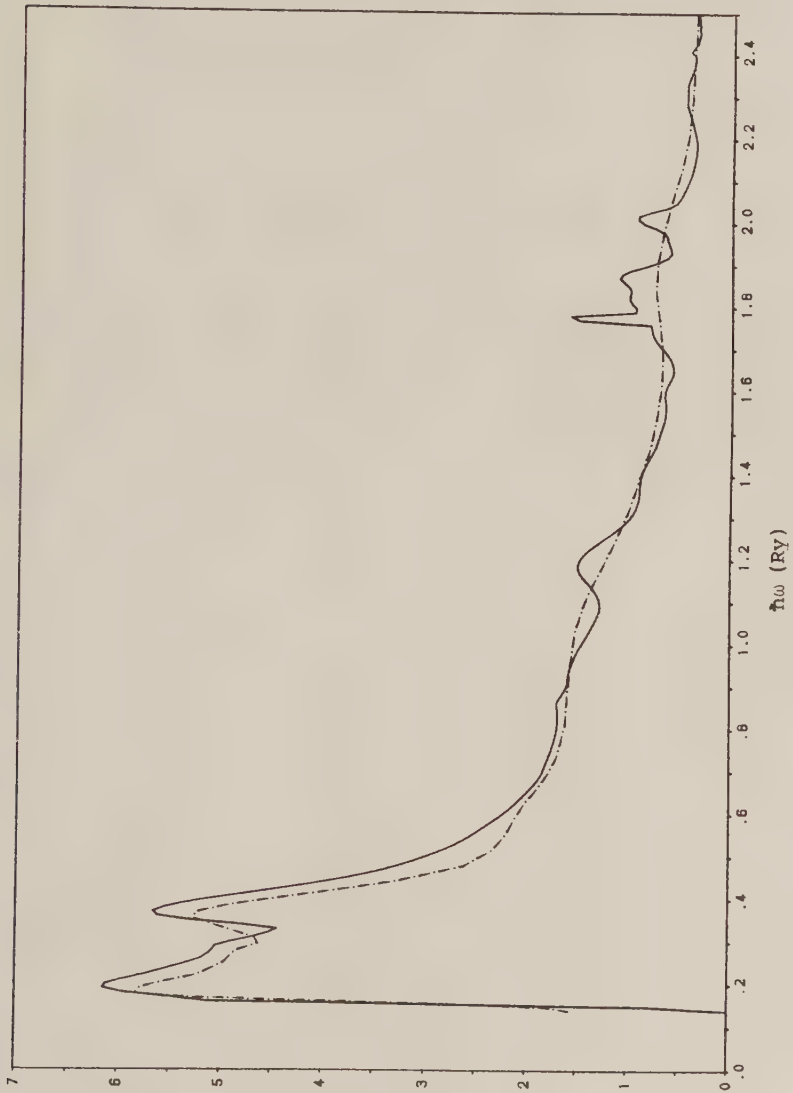


Fig. 6.2.: Imaginärteil des Diagonalelements $\varepsilon(0,0,\omega)$

Optische Messungen von Hagemann et al 1975 (-----)

Theorie - Interbandbeiträge - (—)



Schreibt man schließlich (6.42) in der Form

$$(6.56) \quad \varepsilon_1^{\text{intraband}}(0,0,\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{m_{\text{op}}} \frac{N}{\Omega} \frac{1}{\omega^2} ,$$

so ist die optische Masse m_{op} definiert durch

$$(6.57) \quad \frac{\hbar^2}{m_{\text{op}}} := \frac{2}{3N} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n |\nabla \varepsilon_{n\vec{k}}|^2 \delta(E_F - \varepsilon_{n\vec{k}}) .$$

Während bei Kubo et al die optische Masse von Kupfer 1.49 m beträgt, liefert (6.57) einen Wert von 1.38 m. Der experimentelle Wert [Ehrenreich und Philipp 1962] liegt bei $(1.42 \pm 0.05) \text{ m}$.

Tab. 6.2: Die zu den Doppelmaxima beim Imaginärteil von $\epsilon(0,0,\omega)$ beitragenden Übergänge :

$$\epsilon_2^{\text{interband}}(0,0,\omega) = : \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} \epsilon_2^{(L)}(\vec{k}, n, n', \omega); L$$

ist der maximale Bahndrehimpuls.

$$\hbar\omega = 0.19 \text{ Ry}$$

$\vec{k} \ (2\pi/a)$	n	n'	$\epsilon_2^{(2)}(\vec{k}, n, n', \omega)$	$\epsilon_2^{(3)}(\vec{k}, n, n', \omega)$
$\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$	8	10	0.74146	0.74153
	9	10	1.68810	1.68974
	10	8	-0.70906	-0.70924
	10	9	-0.15810	-0.15862
$\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$	8	10	0.37797	0.37813
	9	10	1.78189	1.78265
	10	8	-0.31714	-0.31737
$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}$	9	10	0.26034	0.26071
	10	9	-0.02997	-0.03013
$\frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$	7	10	0.72430	0.72479
	8	10	0.11416	0.11458
	9	10	1.61268	1.61493
	10	7	-0.20811	-0.20862
$\frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$	8	10	0.00623	0.00625
	9	10	0.25531	0.25585
Summe:			6.14006	6.14518
$\epsilon_2^{\text{interband}}(0,0,\omega)$			6.14006	6.14518

Tab. 6.2 : Fortsetzung

$$\hbar\omega = 0.37 \text{ Ry}$$

$\vec{k}(2\pi/a)$	n	n'	$\epsilon_2^{(2)}(\vec{k}, n, n', \omega)$	$\epsilon_2^{(3)}(\vec{k}, n, n', \omega)$
$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$	8	11	0.03616	0.03623
	10	11	0.00506	0.00505
$\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$	5	10	1.47945	1.47995
	6	10	0.20242	0.20225
	7	10	0.12695	0.12714
	8	10	0.01303	0.01302
$\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$	5	10	0.33650	0.33674
	6	10	0.02643	0.02643
	7	10	0.01120	0.01120
	8	10	0.09967	0.09971
	8	11	0.11867	0.11876
	9	11	0.02880	0.02880
	10	5	-0.27946	-0.27972
$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}$	10	11	0.90203	0.90296
	5	10	0.10439	0.10453
	6	10	0.11760	0.11785
	7	10	0.15818	0.15836
	7	11	0.00248	0.00250
	8	10	0.21064	0.21088
	9	10	0.20230	0.20255
	9	11	0.04899	0.04914
$\frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$	6	10	0.00586	0.00585
	7	10	0.28687	0.28691
	8	10	0.03820	0.03832
	9	10	0.37974	0.37986
$\frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$	5	10	0.00423	0.00425
	6	10	0.00521	0.00523
	7	10	0.12558	0.12588
	8	10	0.11071	0.11087
	9	10	0.72493	0.72616
	9	11	0.01935	0.01944
Summe:			5.65217	5.65710
$\epsilon_2^{\text{interband}}(0,0,\omega)$			5.65268	5.65761

6.3.3 Diagonalelemente $\epsilon(\vec{K}, \vec{K}, \omega)$

Im Falle $\vec{K} \neq 0$ besitzt die dielektrische Funktion keine Singularität. Für den Realteil der Diagonalelemente findet man

$$(6.58) \quad \text{Re } \epsilon(\vec{K}, \vec{K}, \omega) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{K}|^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum'_{nn'} | \langle n, \vec{k} | e^{i\vec{K}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle |^2 \cdot$$

$$\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \left\{ \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} - \hbar\omega} \right\} .$$

Der Imaginärteil ist gegeben durch

$$(6.59) \quad \text{Im } \epsilon(\vec{K}, \vec{K}, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{K}|^2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum'_{nn'} | \langle n, \vec{k} | e^{i\vec{K}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle |^2 \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \cdot$$

$$\{ \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} + \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} - \hbar\omega) \} .$$

Das Auftreten der Heaviside-Funktion in (6.58) und (6.59) zeigt, daß zur Dielektrizitätsfunktion nur Übergänge von besetzten in teil- oder unbesetzte Zustände beitragen. Demzufolge ist der Imaginärteil der Diagonalelemente für $\omega > 0$ eine stets positive Größe. Während die Summation über die nichtbesetzten Bänder n' beim Imaginärteil auf jene Zustände beschränkt ist, deren Energie höchstens um $\hbar\omega$ über der Energie des teilbesetzten Zustandes liegt,

tritt beim Realteil keine Beschränkung auf. Im Unterschied zu $\epsilon(0,0,\omega)$ spielen die Intra-bandübergänge ($n=n'$) bei den Diagonalelementen $\epsilon(\vec{k},\vec{k},\omega)$ keine Rolle.

Fig. 6.3 - 6.4 zeigen die spektrale Darstellung des Diagonalelements $\epsilon(\vec{k},\vec{k},\omega)$ für $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (1,1,1)$. In diesem Fall ist $m(\vec{k},\vec{k}) = 8$ (siehe Abschnitt 4.1). Beim Imaginärteil tritt ein Zacken bei 0.37 Ry auf. Dies war auch beim Imaginärteil des Diagonalelements $\epsilon(0,0,\omega)$ zu beobachten und konnte mit Hilfe von Tab. 6.2 geklärt werden. Der Wert von $\text{Im } \epsilon(\vec{k},\vec{k},\omega)$ bei 0.37 Ry ist allerdings kleiner als bei $\epsilon(0,0,\omega)$. Bemerkenswert ist, daß das Maximum bei 0.19 Ry verschwindet. Die beiden Operatoren $\vec{p}$ und $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ wirken sich also verschieden aus. Bei 1.78 und 1.81 Ry finden wir zwei ausgeprägte Maxima, die wir erst am Ende dieses Abschnitts diskutieren wollen.

Fig. 6.3: Realteil des Diagonalelements $\kappa(\vec{K}, \vec{K}, \omega)$
für $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)$

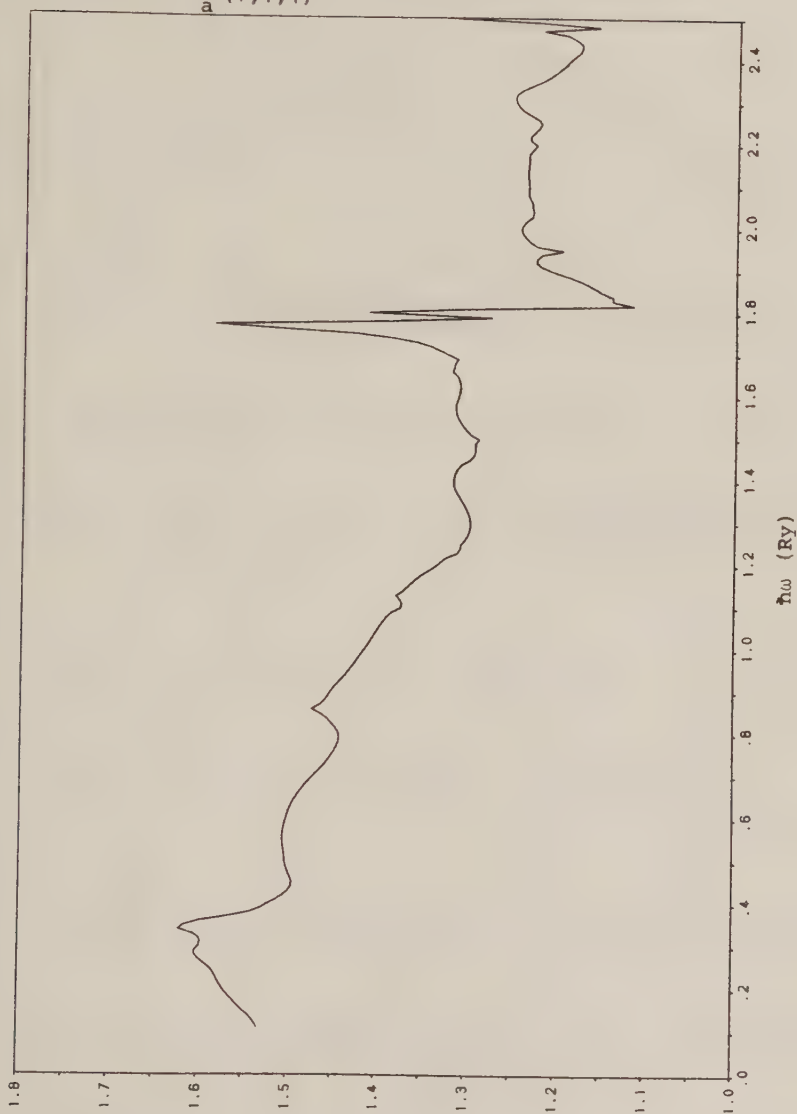
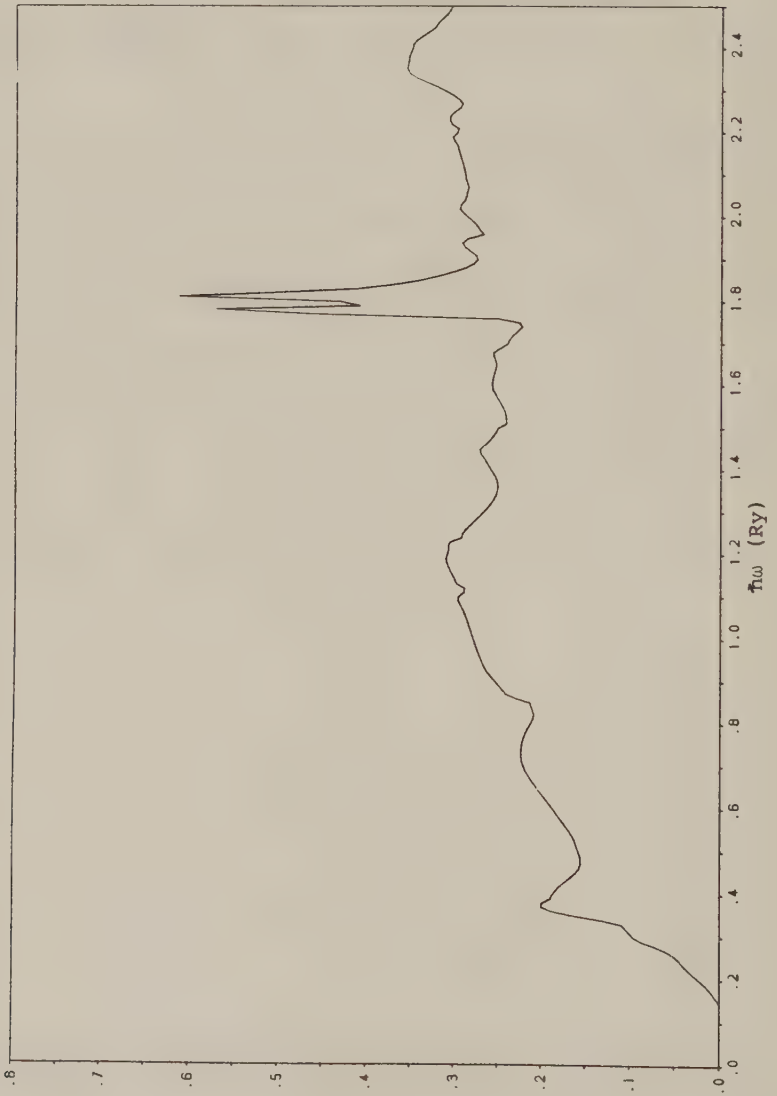


Fig. 6.4: Imaginärteil des Diagonalelements $\kappa(\vec{k}, \vec{k}, \omega)$
für $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$



6.3.4 Nichtdiagonalelemente der DEK

Genauso wie bei der statischen DEK ist es auch hier zweckmäßig mit der symmetrischen Funktion $\underline{\kappa}(\vec{q}, \omega)$ zu arbeiten. Gemäß den Gleichungen (6.1) und (6.6) erhalten wir im Falle $\vec{K} = 0$ und $\vec{K}' \neq 0$

$$(6.60) \quad \kappa(\vec{q}, \vec{K}', \omega) = - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{q}| |\vec{K}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \langle n\vec{k} | e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})^* \\ \left[\frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}+\vec{q}} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right] - \\ \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{\hbar}{m} \frac{\vec{q}}{|\vec{q}| |\vec{K}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} \langle n'\vec{k} | e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle \frac{\langle n\vec{k} | \vec{p} | n'\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})^* \\ \left[\frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar/\tau} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} - \hbar\omega - i\hbar/\tau} \right].$$

Unter Beachtung von (6.35) ist der Realteil von (6.60) gegeben durch

$$(6.61) \quad \text{Re } \kappa(\vec{q}, \vec{K}', \omega) = - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \frac{1}{|\vec{q}| |\vec{K}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_n \langle n\vec{k} | e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}})^* \\ \left[2\vec{q} \nabla \epsilon_{n\vec{k}} + q^2 \frac{\partial^2 \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial k_\mu^2} \right] + \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{\hbar}{m} \frac{\vec{q}}{|\vec{q}| |\vec{K}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum_{nn'} \langle n'\vec{k} | e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle^* \\ \frac{\langle n\vec{k} | \vec{p} | n'\vec{k} \rangle}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \left[\frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} - \hbar\omega} \right].$$

Wegen der Inversionseigenschaft von $\epsilon_{n\vec{k}}$ gilt zunächst

$$(6.62) \quad \nabla \epsilon_{n\vec{k}} \Big|_{\vec{k}} = - \nabla \epsilon_{n\vec{k}} \Big|_{-\vec{k}}$$

Dies bewirkt, daß sich bei der Summation über $\vec{k}$ jeweils die Terme kompensieren, die den Operator $\vec{q}\nabla$ linear enthalten.

Es wird deshalb

$$(6.63) \quad \text{Re } \kappa(O, \vec{K}', \omega) = - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{m\omega} \frac{1}{|\vec{K}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum'_{nn'} \langle n', \vec{k} | e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle \cdot$$

$$\langle n\vec{k} | \vec{q} \vec{O} \vec{p} | n', \vec{k} \rangle \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \left\{ \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} - \hbar\omega} \right\}.$$

Analog dazu finden wir für den Imaginärteil

$$(6.64) \quad \text{Im } \kappa(O, \vec{K}', \omega) = \frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{m\omega} \frac{1}{|\vec{K}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum'_{nn'} \langle n', \vec{k} | e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle \cdot$$

$$\langle n\vec{k} | \vec{q} \vec{O} \vec{p} | n', \vec{k} \rangle \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \{ \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} + \hbar\omega) + \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} - \hbar\omega) \}.$$

Da die Matrixelemente von $\vec{p}$ und $e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}}$ positiv sowie negativ

sein können, kann - im Unterschied zu den Diagonalelementen der Dielektrizitätsfunktion $\underline{\kappa}(\vec{q}, \omega)$ - der Imaginärteil der Nichtdiagonalelemente sowohl positiv als auch negativ sein.

Falls die Bänder n sowie n' vollständig besetzt sind

($\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) = 1$), kann man schreiben

$$(6.65) \quad I(\vec{k}') = \sum_{\vec{k}} \sum_{nn'} \langle n', \vec{k} | e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} | n\vec{k} \rangle \langle n\vec{k} | \vec{p} | n', \vec{k} \rangle [\delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} + \hbar\omega) + \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} - \hbar\omega)]$$

Wir machen die Transformation $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$, benutzen die Beziehungen

$$\langle n, \underline{q}\vec{k} | \vec{p} | n', \underline{q}\vec{k} \rangle \Big|_{\underline{q}=-1} = -\langle n', \vec{k} | \vec{p} | n\vec{k} \rangle$$

(6.66)

$$\langle n', \underline{q}\vec{k} | e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} | n, \underline{q}\vec{k} \rangle \Big|_{\underline{q}=-1} = \langle n\vec{k} | e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} | n', \vec{k} \rangle$$

und vertauschen n und n' miteinander. Daraus folgt

$$(6.67) \quad I(\vec{k}') = 0$$

Es findet also eine Kompensation statt, sodaß zu (6.63) und (6.64) nur Übergänge von besetzten in teil- oder unbesetzte

Zustände beitragen.

Schließlich entnehmen wir den Gl. (6.63) und (6.64), daß im Gegensatz zur statischen DEK die Nichtdiagonalelemente der dynamischen Dielektrizitätsfunktion von der Richtung des Ausbreitungsvektors $\vec{q}$ abhängig sind.

Die Frequenzabhängigkeit der Nichtdiagonalelemente

$\kappa(0, \vec{K}, \omega)$ für $\vec{K} = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 1, 1)$, $\vec{K} = \frac{2\pi}{a} (2, 0, 0)$ und $\vec{q}^0$ in der Λ -Richtung ist in Fig. 6.5-6.6 dargestellt. Gemessen an den Diagonalelementen sind die Zahlenwerte von $\kappa(0, \vec{K}, \omega)$ klein, wobei der Imaginärteil sogar zwei oder mehr Nulldurchgänge hat.

Die lokalen Feldkorrekturen werden deshalb im allgemeinen sehr klein sein. Sie werden sich überhaupt nur in jenen Frequenzbereichen auswirken, bei denen $\kappa(0, 0, \omega)$ klein ist (Fig. 6.1-6.2). Im Frequenzbereich $0.34 < \omega < 0.68$ Ry ist zwar

$\text{Re } \kappa(0, 0, \omega)$ sehr klein, aber der große Wert von $\text{Im } \kappa(0, 0, \omega)$ bewirkt, daß die Nichtdiagonalelemente $\kappa(0, \vec{K}, \omega)$ selbst in diesem Frequenzbereich keine Rolle spielen. Ein ähnliches

Verhalten zeigen auch die Elemente $\kappa(0, \vec{K}, \omega)$ für

$\vec{K} = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$, $\vec{K} = \frac{2\pi}{a} (2, 0, 0)$ und $\vec{q}^0$ in der Δ -Richtung;

im Unterschied zum Fall $\vec{q}^0$ in der Λ -Richtung nehmen die Matricelemente für $\vec{K} = \frac{2\pi}{a} (2, 0, 0)$ zu, diejenigen für

$\vec{K} = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$ ab.

Fig. 6.5: Frequenzabhängigkeit des Realteils von $\kappa(0, \vec{k}, \omega)$ für $\vec{q}^0$ in der Λ -Richtung; $\vec{k}$ in Einheiten von $2\pi/a$.

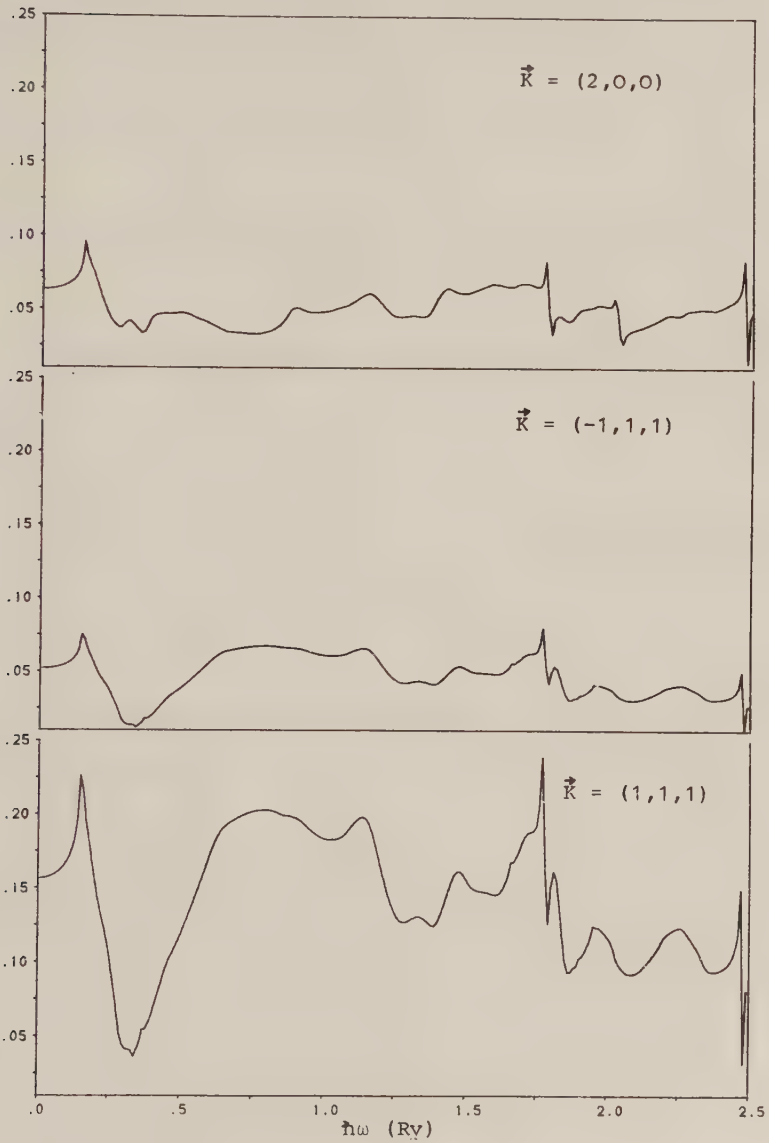
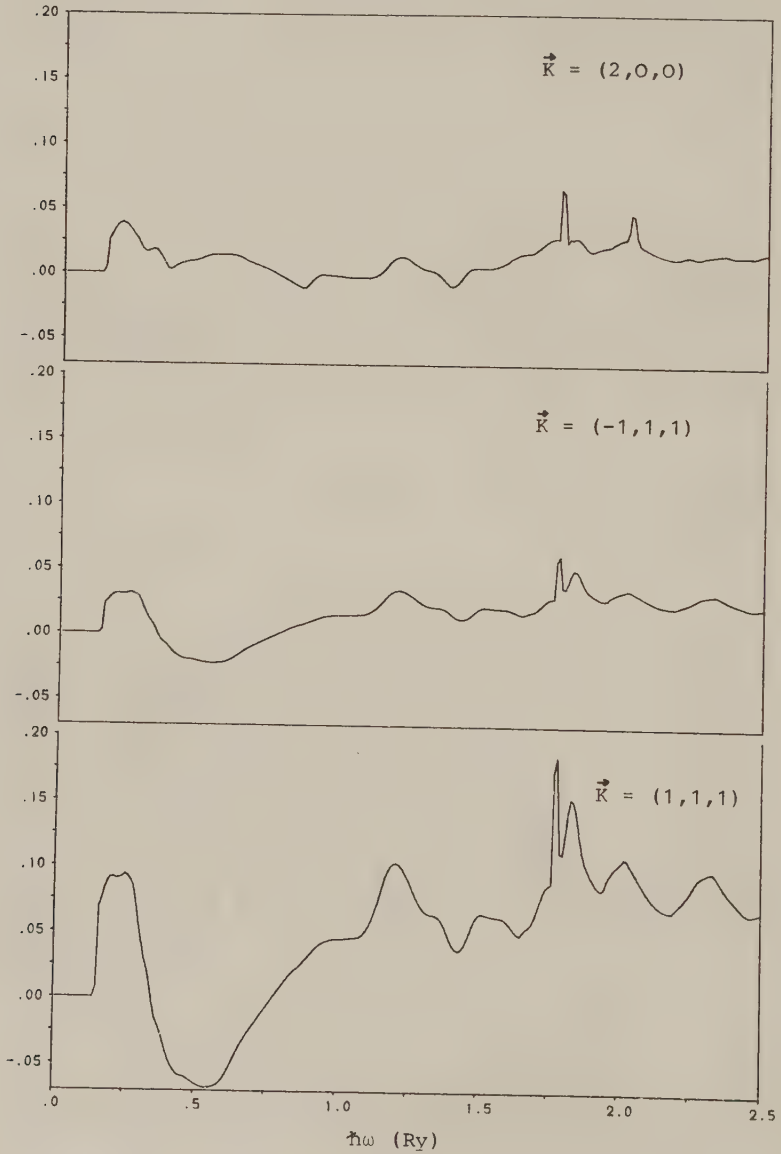


Fig. 6.6: Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils von $\kappa(0, \vec{k}, \omega)$ für $\vec{q}^0$ in der Λ -Richtung; $\vec{k}$ in Einheiten von $2\pi/a$.



Um die inverse dielektrische Funktion $\underline{\epsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega)$ zu bestimmen, bleiben nur noch die Nichtdiagonalelemente der Dielektrizitätsfunktion zwischen von Null verschiedenen reziproken Gittervektoren zu berechnen. Durch Einsetzen von $\vec{q} = 0$ in (6.1) erhält man für den Realteil den Ausdruck

$$(6.68) \quad \text{Re } \kappa(\vec{K}, \vec{K}', \omega) = -\frac{8\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{K}| |\vec{K}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum'_{nn'} \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{K}\vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle \langle n'\vec{k}' | e^{i\vec{K}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle^*$$

$$\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \left\{ \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}'} + \hbar\omega} + \frac{1}{\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}'} - \hbar\omega} \right\}.$$

Der Imaginärteil ist gegeben durch

$$(6.69) \quad \text{Im } \kappa(\vec{K}, \vec{K}', \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{K}| |\vec{K}'|} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum'_{nn'} \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{K}\vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle \langle n'\vec{k}' | e^{i\vec{K}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle^*$$

$$\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \{ \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}'} + \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}'} - \hbar\omega) \}.$$

Von diesen Nichtdiagonalelementen $\kappa(\vec{K}, \vec{K}', \omega)$ gibt es zwei verschiedene Arten:

i) die Nichtdiagonalelemente zwischen Vektoren gleichen Betrages, z.B. $\vec{K} = (1, 1, 1)$, $\vec{K}' = (-1, 1, 1)$ oder $\vec{K} = (2, 0, 0)$, $\vec{K}' = (-2, 0, 0)$. Wegen $\langle n'\vec{k}' | e^{i\vec{K}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle^* = \langle n'\vec{k}' | e^{i\vec{K}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle$ folgt

$$(6.70) \quad (\langle n'\vec{k}' | e^{i\vec{K}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle - \langle n'\vec{k}' | e^{i\vec{K}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle)^2 > 0$$

oder

$$(6.71) \quad \frac{1}{2} \{ |\langle n', \vec{k} | e^{i\vec{k}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle|^2 + |\langle n', \vec{k} | e^{i\vec{k}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle|^2 \} > \langle n\vec{k} | e^{-i\vec{k}\vec{r}} | n', \vec{k} \rangle^* \cdot \langle n', \vec{k} | e^{i\vec{k}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle .$$

Aufgrund der Beziehung

$$(6.72) \quad \kappa(\underline{\underline{g}}\vec{K}, \underline{\underline{g}}\vec{K}', \omega) = \kappa(\vec{K}, \vec{K}', \omega) \quad \text{für alle } \underline{\underline{g}} \in \mathcal{D}_0 ,$$

kann der Imaginärteil der Diagonalelemente (6.59) als

$$(6.73) \quad \text{Im } \kappa(\vec{K}, \vec{K}, \omega) = \frac{1}{2} [\text{Im } \kappa(\vec{K}, \vec{K}, \omega) + \text{Im } \kappa(\vec{K}', \vec{K}', \omega)]$$

$$= \frac{8\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{|\vec{K}|^2} \frac{1}{2} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}_1} \sum'_{nn'} [|\langle n', \vec{k} | e^{i\vec{k}\vec{r}} | n\vec{k} \rangle|^2 + |\langle n', \vec{k} | e^{i\vec{k}'\vec{r}} | n\vec{k} \rangle|^2] \cdot \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \{ \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} + \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n', \vec{k}} - \hbar\omega) \}$$

geschrieben werden, wobei $\vec{K}' = \underline{\underline{g}}\vec{K}$ ist. Aus dem Vergleich von (6.69) mit (6.73) kann man unter Beachtung von (6.71) folgern, daß die Nichtdiagonalelemente mit $|\vec{K}| = |\vec{K}'|$ kleiner als die Diagonalelemente sein werden.

ii) Die Nichtdiagonalelemente zwischen Vektoren unterschiedlichen Betrages, z.B. $\vec{K} = (-1, -1, 1)$ und $\vec{K}' = (0, 2, 0)$.

In Tab. 6.3 finden sich die Werte von $\vec{K}$ und $\vec{K}'$, welche die verschiedenen Nichtdiagonalelemente liefern.

Tab. 6.3.: Reziproke Gittervektoren der Repräsentanten der Nichtdiagonalelemente $\kappa(\vec{K}, \vec{K}', \omega)$; $\vec{K}$ und $\vec{K}'$ in Einheiten von $2\pi/a$.

$\vec{K}$	1, 1, 1	1,1,1	1, 1, 1	1,1,1	1,1,1	2,0,0	2,0,0
$\vec{K}'$	-1,-1,-1	-1,1,1	1,-1,-1	2,0,0	-2,0,0	-2,0,0	0,2,0

In Fig. 6.7 ist der Realteil der Nichtdiagonalelemente $\kappa(\vec{K}, \vec{K}', \omega)$ zwischen Vektoren gleichen Betrages, $\vec{K} = (1,1,1)$, dargestellt. Beim Vergleich von Fig. 6.3 (Diagonalelement $\kappa(\vec{K}, \vec{K}, \omega)$) mit Fig. 6.7 fällt auf, daß alle Kurven einen ähnlichen Verlauf besitzen. Dies spiegelt offenkundig die starke Abhängigkeit der Dielektrizitätsfunktion von den Energieeigenwerten ε_{nk} wider. Gemessen an den Diagonalelementen sind die Werte von $\kappa(\vec{K}, \vec{K}', \omega)$ um etwa einen Faktor 7 kleiner; die Kurven gehen bei 1.78 Ry sogar ins Negative.

Der Imaginärteil der Nichtdiagonalelemente (Fig. 6.8-6.10) zeigt ein analoges Verhalten wie der Imaginärteil von $\kappa(\vec{K}, \vec{K}, \omega)$ (siehe Fig. 6.4). Bei höheren Energien ist er von Null verschieden, was darauf deutet, daß noch nicht alle elektronischen Übergänge ausgeschöpft sind. Bei allen Kurven beobachtet man einen Zacken bei 0.37 Ry, den man mit Hilfe von Tab. 6.2 erklären kann.

Fig. 6.7: Realteil von $\kappa(\vec{k}, \vec{k}', \omega)$ für $\vec{k} = (1, 1, 1)$; $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ in Einheiten von $2\pi/a$.

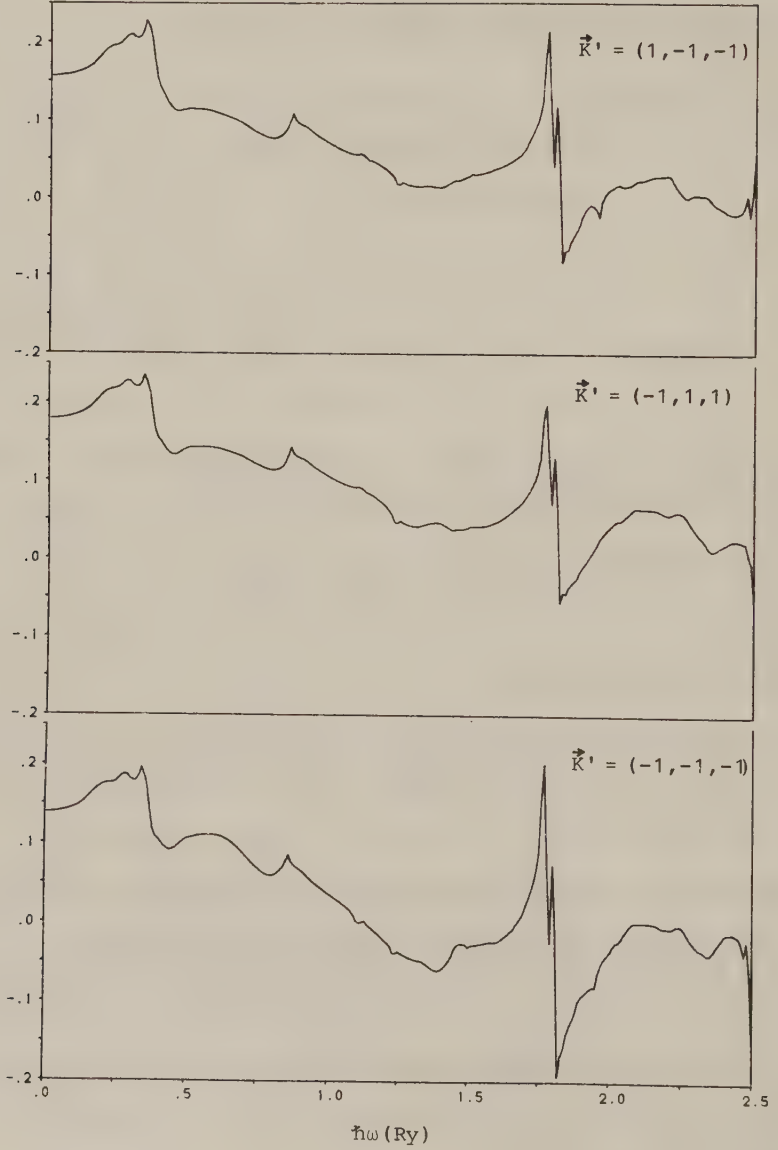


Fig. 6.8: Imaginärteil von $\kappa(\vec{k}, \vec{k}', \omega)$ für $\vec{k} = (1, 1, 1)$; $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ in Einheiten von $2\pi/a$.

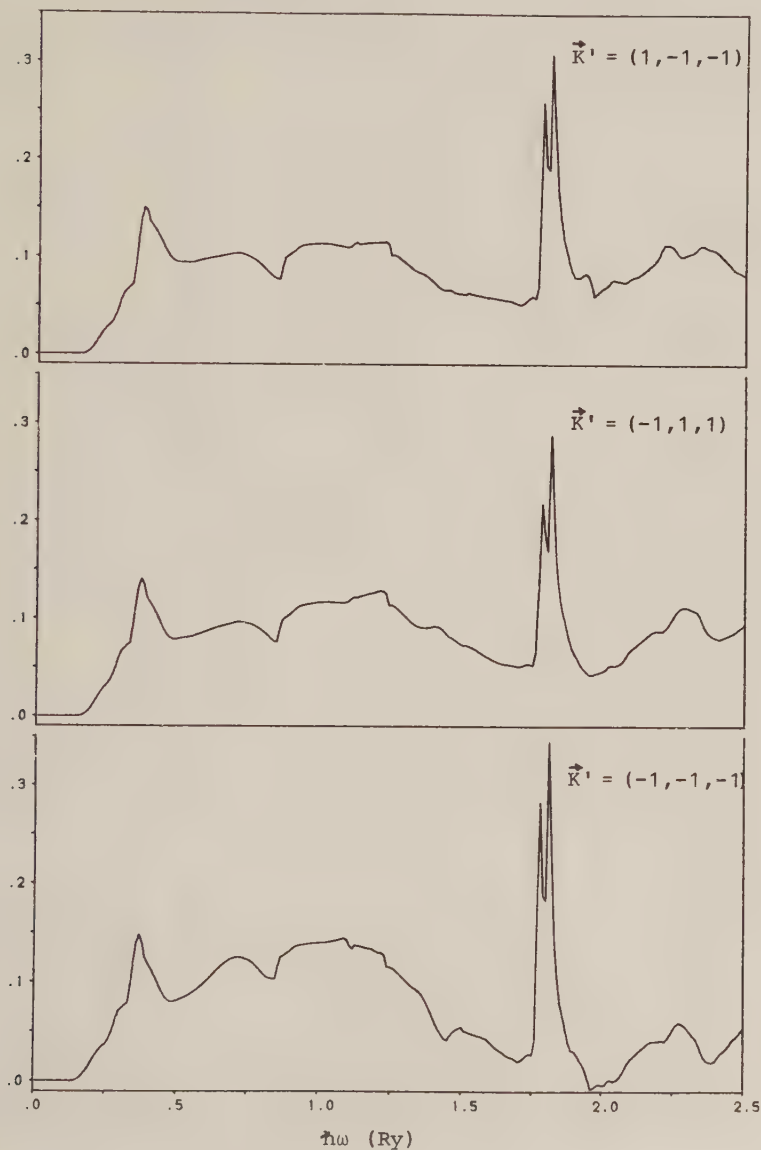


Fig. 6.9: Imaginärteil von $\kappa(\vec{k}, \vec{k}', \omega)$ für $\vec{k} = (2, 0, 0)$;
 $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ in Einheiten von $2\pi/a$.

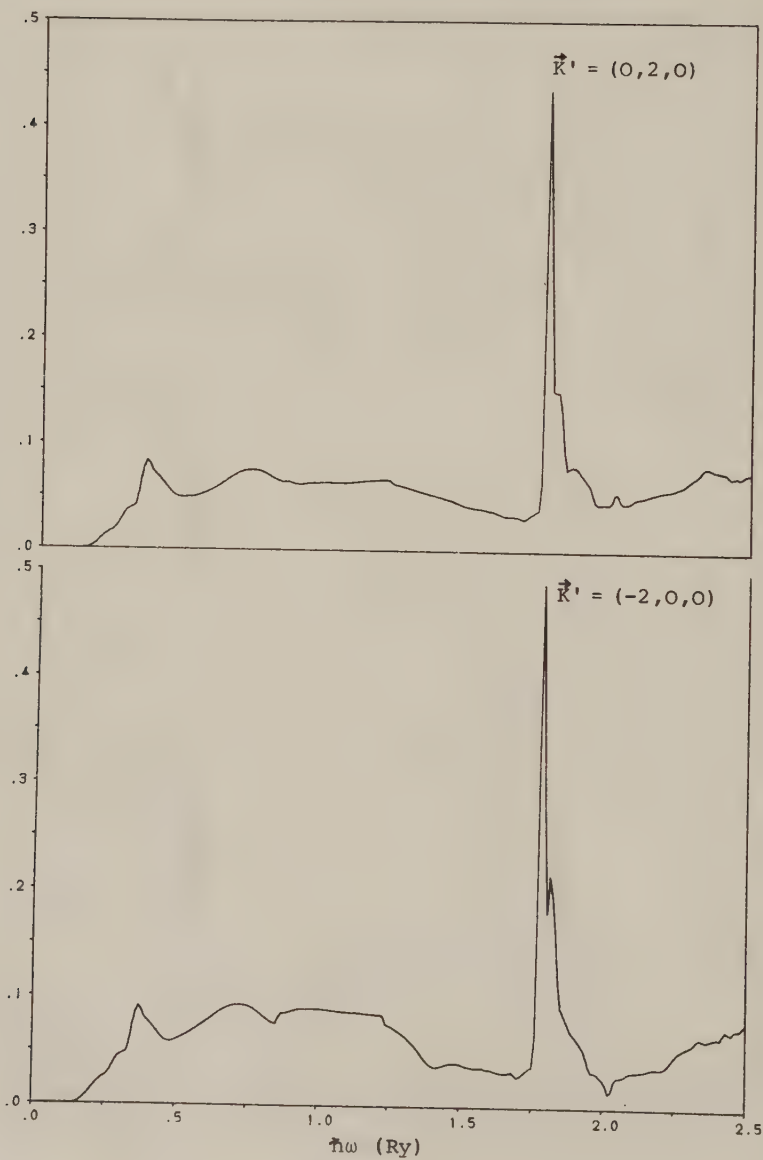
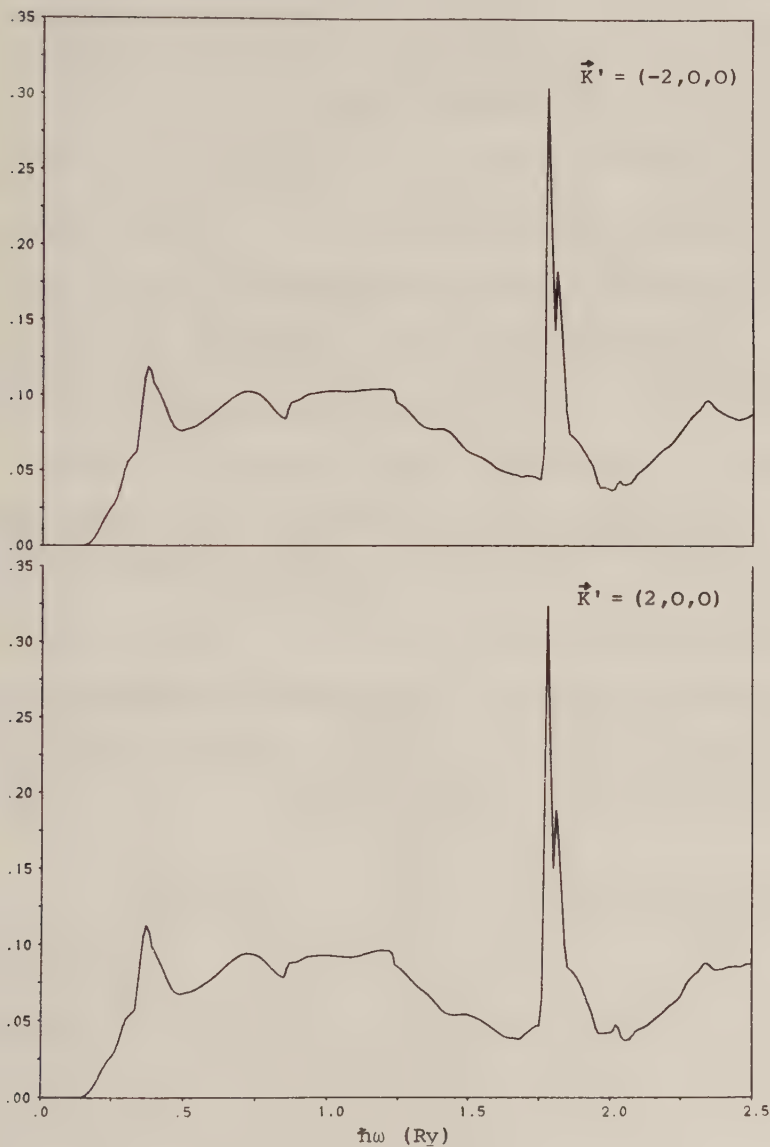


Fig. 6.10: Imaginärteil von $\kappa(\vec{k}, \vec{k}', \omega)$ für $\vec{k} = (1, 1, 1)$;
 $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ in Einheiten von $2\pi/a$.



Allen Kurven ist gemeinsam, daß ein herausragender Zacken bei $\omega = 1.78$ Ry auftritt. Um dies zu erklären, beschränken wir uns auf den Imaginärteil des Diagonalelements $\kappa(0,0,\omega)$ (siehe Fig. 6.2). Das Integral über das Produkt der Θ - mit der δ -Funktion ist ohne Zweifel hier entscheidend. Welche elektronischen Übergänge zu dieser Spitze führen, sind in Tab. 6.4 angegeben.

Zum Vergleich sind auch die Beiträge zu $\text{Im } \kappa(0,0,\omega)$ bei $\omega = 1.79$ Ry aufgetragen. Daraus entnehmen wir, daß dieser Zacken durch den Übergang vom besetzten ($n = 8$) in unbesetzten Zustand ($n' = 14$) verursacht wird. Erstaunlich aber ist die Tatsache, daß der Beitrag dieses Übergangs zu $\text{Im } \kappa(0,0,\omega)$ bei $\omega = 1.79$ Ry auf Null abgeklungen ist. Da für den besetzten Zustand $n = 8$ $\Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) = 1$ ist, können wir daraus folgern, daß in diesem Frequenzbereich die Differenz $\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega$ oder besser gesagt die Lage der Ebene $\epsilon_{n'\vec{k}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \hbar\omega = 0$ innerhalb des Würfels V_c eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Unter Beachtung von (4.19) finden wir für die Schnittpunkte dieser Ebene mit den Koordinatenachsen:

$$(6.74) \quad t_j = - \frac{\epsilon_{n'\vec{k}_j} - \epsilon_{n\vec{k}_j} - \hbar\omega}{\partial_{k_i} (\epsilon_{n'\vec{k}_j} - \epsilon_{n\vec{k}_j})} \quad \text{mit } i = 1, 2, 3$$

Im Falle $\vec{k}_j = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \right)$, $n = 8$, $n' = 14$ und $\omega = 1.78$ Ry

sind sowohl der Nenner als auch der Zähler dieses Quotienten so klein, daß eine kleine Änderung von ω die Lage der Ebene $\epsilon_{n,\vec{k}} - \epsilon_{n',\vec{k}} - \hbar\omega = 0$ innerhalb des Würfels V_c drastisch ändert. Bei $\omega = 1.79$ Ry schneidet diese Ebene die Koordinatenachsen außerhalb des Würfels V_c , sodaß $\epsilon_2(\vec{k}, n', n, \omega) = 0$ wird (wegen der δ -Funktion). Daß der Zacken bei $\omega = 1.78$ Ry so ausgeprägt ist, ist eine Konsequenz der Einteilchennäherung, die zu einer unendlich langen Lebensdauer für alle Blochfunktionen führt. Eine endliche Lebensdauer würde zu einer Verbreiterung der $\epsilon(O, O, \omega)$ -Kurven führen, was mit den experimentellen Ergebnissen besser vereinbar wäre.

Tab. 6.4: Die zu dem Maximum bei $\omega = 1.78$ Ry führenden elektronischen Übergänge

$\vec{k}(2\pi/a)$	$\hbar\omega$ (Ry)	n	n'	$\epsilon_{n\vec{k}} - \epsilon_{n'\vec{k}} + \hbar\omega$ (Ry)	$\epsilon_2(\vec{k}, n, n', \omega)$
$\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$	1.78	8	14	0.0026	0.60927
	1.79	8	14	0.0126	0.0
$\frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$	1.78	6	14	0.0016	0.12155
	1.79	6	14	0.0116	0.05323

6.4 Zur Inversion der dynamischen DEK

Um physikalische Effekte berechnen zu können, wie z.B. Energieverluste geladener Teilchen in einem Festkörper, muß man die inverse DEK $\underline{\epsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega)$ bestimmen.

Dies erfordert die Berechnung einer großen Anzahl von Komponenten der Matrix $\underline{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$, was in den vorhergehenden Abschnitten geschah, sowie die Lösung des Matrixinversionsproblems (6.4).

Die im Abschnitt 6.1.2 hergeleiteten Formeln (6.11)-(6.19) bleiben auch im Falle der dynamischen DEK gültig; man beachte aber, daß der Wert von ω von Null verschieden ist. Man überzeugt sich auch leicht, daß bis auf das Diagonalelement $\kappa^{-1}(0,0,\omega)$ alle Elemente $\kappa^{-1}(\vec{K}, \vec{K}', \omega)$ von der Richtung des Einheitsvektors $\vec{q}^0$ abhängig sind. Die Anisotropie ist jedoch so klein, daß man sie nicht graphisch darstellen kann.

Um den Einfluß der Nichtdiagonalelemente von $\underline{\epsilon}(0, \omega)$ auf die Diagonalelemente der inversen mikroskopischen Dielektrizitätsfunktion zu untersuchen, definieren wir gemäß

$$(6.75) \quad \hat{\kappa}(\vec{K}, \vec{K}, \omega)^{-1} = \frac{1}{\kappa(\vec{K}, \vec{K}, \omega)}$$

eine von den Nichtdiagonalelementen unabhängige Größe.

6.4.1 Lokale Feldkorrekturen in $\kappa^{-1}(0,0,\omega)$

Während (6.75) nur aus Diagonalelementen besteht, enthält $\kappa^{-1}(0,0,\omega)$ auch diejenigen lokalen Feldkorrekturen, welche von $\kappa(0,\vec{k},\omega)$ und $\gamma^{-1}(\vec{k},\vec{k}',\omega)$ herrühren. Die Frequenzabhängigkeit von $\hat{\kappa}(0,0,\omega)^{-1}$ und $\kappa^{-1}(0,0,\omega)$ ist in Fig.

6.11-6.12 angegeben. Es fällt auf, daß die lokalen Feldkorrekturen keinen nennenswerten Beitrag zu $\kappa^{-1}(0,0,\omega)$ im Bereich $\omega < 0.7$ Ry liefern.

Dies läßt sich dadurch erklären, daß in diesem Energiebereich die Zahlenwerte von $\kappa(0,0,\omega)$ groß sind (siehe Fig.

6.1-6.2), sodaß die Abschirmung nahezu vollkommen ist. Im Bereich $0.9 \leq \omega \leq 1.7$ Ry machen sich die lokalen Feldkorrekturen bemerkbar und führen zu einer Anhebung von $\kappa^{-1}(0,0,\omega)$. Beim Nulldurchgang des Realteils von $\kappa(0,0,\omega)$ bei etwa 0.675 Ry (siehe Fig. 6.1) ist der Imaginärteil sehr groß (Fig. 6.2); der Wert von $-\text{Im } \kappa^{-1}(0,0,\omega)$ liegt bei 0.52.

Im Energiebereich $1.7 < \omega \leq 1.26$ Ry fallen sowohl der Real- als auch der Imaginärteil von $\kappa(0,0,\omega)$ ab, was den Anstieg von $-\text{Im } \kappa^{-1}(0,0,\omega)$ verursacht. Im Energiebereich $1.26 < \omega < 1.65$ Ry nimmt der Realteil von $\kappa(0,0,\omega)$ zu, während der Imaginärteil weiter abfällt. Dies führt zu den Doppelmaxima von $-\text{Im } \kappa^{-1}(0,0,\omega)$ bei $\omega = 1.32$ Ry und $\omega = 1.46$ Ry. Der Verlauf von $-\text{Im } \kappa^{-1}(0,0,\omega)$ hat nichts mit der Anregung von Plasmaschwingungen zu tun, die bekanntlich durch die Bedingung $\text{Re } \kappa(0,0,\omega) = 0$ bestimmt ist.

Vielmehr beruhen diese Doppelmaxima auf Teilchen-Loch-Anregungen. Im Falle von Kupfer gibt es somit im langwelligen

Fig. 6.11: Realteil der Elemente

$\hat{\kappa}(0,0,\omega)^{-1}$ (---)

$\kappa^{-1}(0,0,\omega)$ (—)

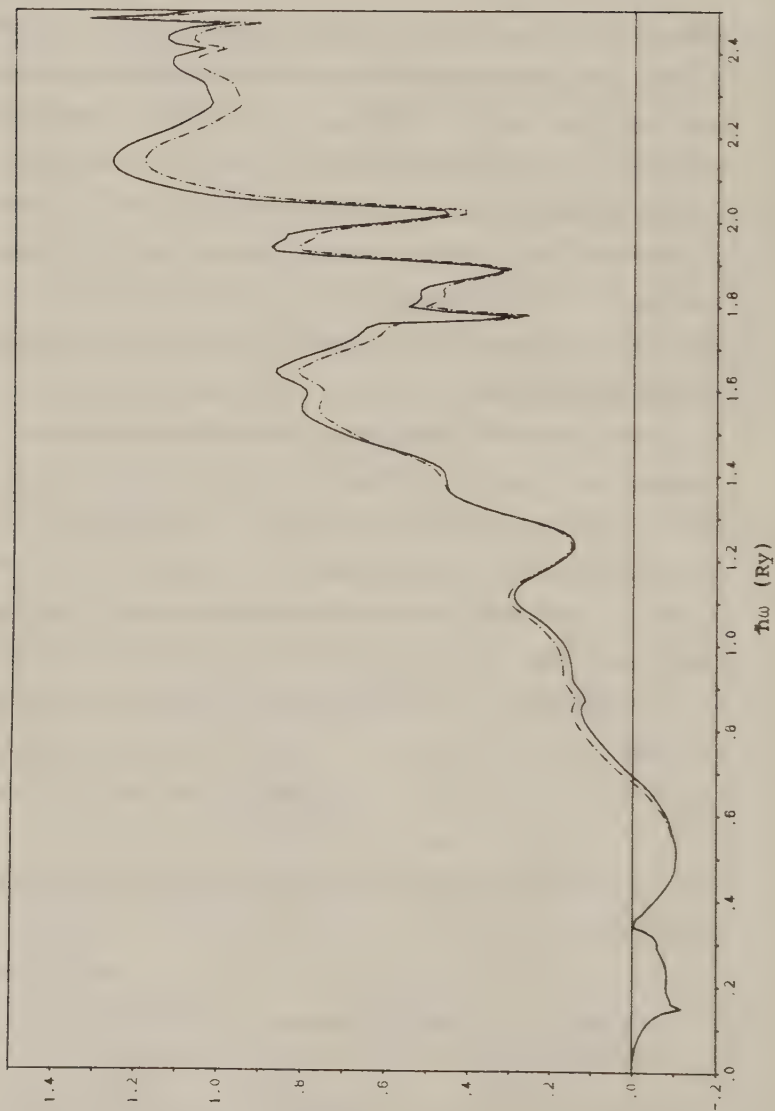
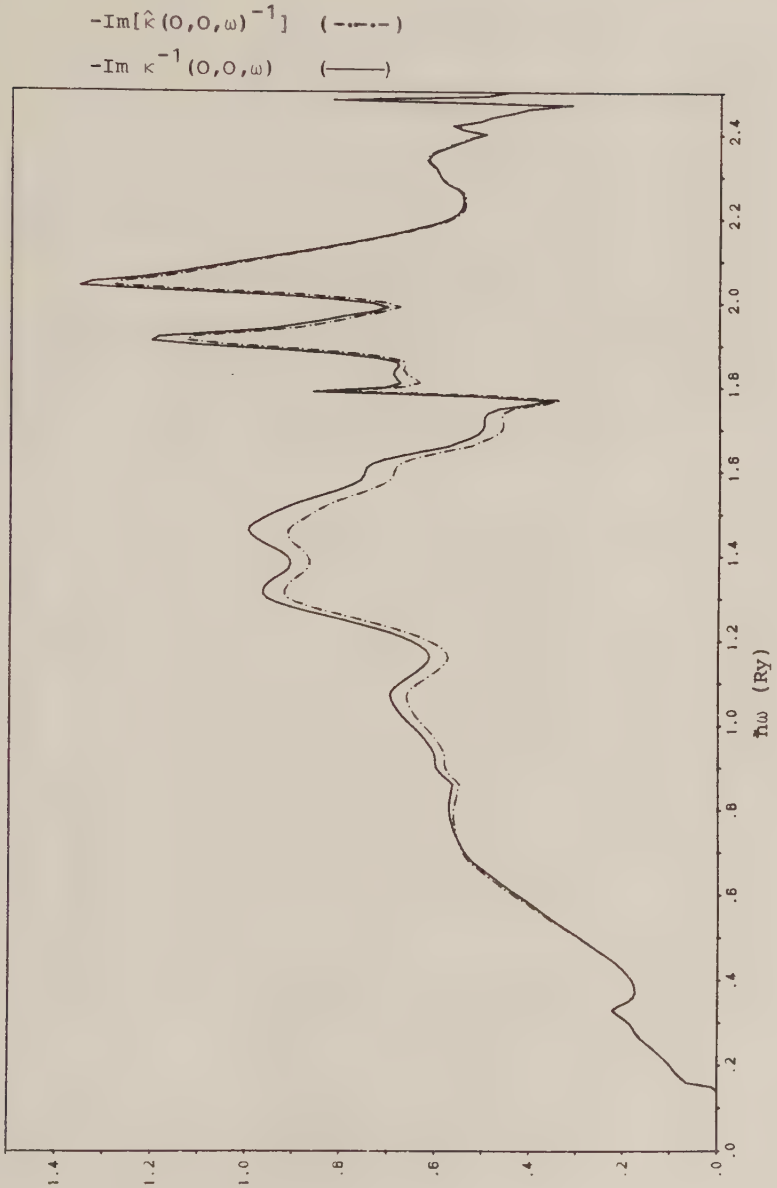


Fig. 6.12: Energieverlustfunktion von Cu



Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ keine Plasmaschwingungen. Bei höheren Energien nimmt der Realteil von $\kappa(0,0,\omega)$ erst ab, dann zu und wieder ab. Der Imaginärteil zeigt auch ein ähnliches Verhalten, was zu den Doppelmaxima bei der Energieverlustfunktion bei 1.91 und 2.04 Ry führt. Hagemann et al fanden ein um 2.04 Ry zentriertes breites Maximum. Die in dieser Arbeit beobachteten Spitzen sind aber stärker ausgeprägt. Dies ist sicherlich eine Folge der Vernachlässigung der individuellen Vielteilchenwechselwirkung.

6.4.2 Lokale Feldeffekte in der inversen DEK

Wie sich die Nichtdiagonalelemente der Dielektrizitätsfunktion auf das Element $\kappa^{-1}(0,0,\omega)$ auswirken, wurde bereits in Abschnitt 6.4.1 untersucht.

Welchen Einfluß lokale Feldkorrekturen auf die anderen Elemente von $\underline{\kappa}^{-1}(0,\omega)$ haben, zeigt Tab. 6.5. Wir beschränken uns auf den Energiewert $\omega = 1.46$ Ry (Maximum von $-\text{Im } \kappa^{-1}(0,0,\omega)$). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß zwei Nichtdiagonalelemente auftreten, welche dieselbe Größenordnung wie die Diagonalelemente besitzen. Im allgemeinen sind aber die Nichtdiagonalelemente sehr klein.

In der letzten Zeile von Tab. 6.5 sind die Werte von $\hat{\kappa}(\vec{K},\vec{K},\omega)^{-1}$ (siehe (6.75)) angegeben. Beim Vergleich dieser Zeile mit der Hauptdiagonale von Tab. 6.5 stellt man fest, daß die lokalen Feldeffekte nur eine kleine Korrektur (5 bis 15%) zu den Diagonalelementen $\kappa^{-1}(\vec{K},\vec{K},\omega)$ darstellen.

Anhang 1: Ableitung der in Gl. (5.24) eingeführten Abkürzungen $\underline{\underline{F}}^\alpha$ und $\underline{\underline{F}}$

Auf die Wiedergabe der Zwischenrechnungen bei der Herleitung der in (5.24) eingeführten Abkürzungen $\underline{\underline{F}}^\alpha$ und $\underline{\underline{F}}$ soll hier verzichtet werden. Die wichtigsten Beziehungen, die dabei benutzt wurden, sind am Ende dieses Anhangs erwähnt. Dabei sind

$$(A1.1) \quad F_{j,j}^\alpha = \sum_{\nu=1}^{2L+1} \sum_{\nu'=1}^{2L+3} (2L+3) (2L+1) y_{L\nu} (|\vec{k}+\vec{k}_j|^0) y_{L+1,\nu} (|\vec{k}+\vec{k}_j|^0) \eta_{L\nu} \eta_{L+1,\nu} * \\ \int y_{L\nu}(\vec{r}^0) \frac{x_\alpha}{r} y_{L+1,\nu}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 \frac{1}{\Omega_c} \int_0^{r_0} j_L(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) j_{L+1}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^3 dr$$

$$(A1.2) \quad F_{j,j} = \delta_{\vec{k}_j, \vec{k}_j} - \frac{4\pi}{\Omega_c} \sum_{\ell=0}^L (2\ell+1) P_\ell(|\vec{k}+\vec{k}_j|^0) \cdot (|\vec{k}+\vec{k}_j|^0) *$$

$$\int_0^{r_0} j_\ell(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) j_\ell(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^2 dr$$

$$(A1.3) \quad F_{j,j}^\alpha, SL\nu = - \delta_{\ell,L} (2L+3) (2L+1) \frac{1}{\Omega_c} \sum_{\nu=1}^{2L+3} \eta_{L,\nu} \eta_{L+1,\nu} y_{L+1,\nu} (|\vec{k}+\vec{k}_j|^0) * \\ \int y_{L\nu}(\vec{r}^0) \frac{x_\alpha}{r} y_{L+1,\nu}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 \int_0^{r_0} R_{SL}(r) j_{L+1}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^3 dr$$

$$(A1.4) \quad F_{j',slv} = 0 \quad (\text{Wegen der Orthogonalitätsrelation der Kugelfunktionen})$$

$$(A1.5) \quad F_{S',\ell',\nu',j}^{\alpha} = \frac{4\pi}{\Omega_c} (2\ell'+1) \frac{(\vec{k}+\vec{k}_j)_{\alpha}}{|\vec{k}+\vec{k}_j|} y_{\ell',\nu'}((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) \quad *$$

$$\int_0^{r_0} R_{S',\ell'}(r) j_{\ell'+1}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^3 dr -$$

$$\frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{(2\ell'+1)}{|\vec{k}+\vec{k}_j|^{\ell'}} \eta_{\ell',\nu'} [\partial_{k_{\alpha}} |\vec{k}+\vec{k}_j|^{\ell'} y_{\ell',\nu'}((\vec{k}+\vec{k}_j)^0)] \quad *$$

$$\int_0^{r_0} R_{S',\ell'}(r) j_{\ell'}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^2 dr +$$

$$\sum_{\ell,\nu} (2\ell+1) (2\ell'+1) i^{\ell-\ell'+1} \eta_{\ell\nu} \eta_{\ell',\nu'} y_{\ell\nu}((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) \quad *$$

$$[\delta_{\ell',\ell'+1} \int y_{\ell',\nu'}(\vec{r}^0) \frac{x_{\alpha}}{r} y_{\ell'+1,\nu'}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 +$$

$$\delta_{\ell',\ell'+1} \int y_{\ell\nu}(\vec{r}^0) \frac{x_{\alpha}}{r} y_{\ell+1,\nu'}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0] \quad *$$

$$\int_0^{r_0} R_{S',\ell'}(r) j_{\ell'}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) r^3 dr$$

$$(A1.6) \quad F_{S', \ell', v', j} = 0 \quad (\text{Analog zu (A1.4)})$$

$$(A1.7) \quad F_{S', \ell', v', S \ell v} = \delta_{\ell', \ell'+1} \frac{(2\ell'+1)(2\ell'+3)}{\Omega_c} \gamma_{\ell', v'} \gamma_{\ell'+1, v'}^* *$$

$$\int Y_{\ell', v'}(\vec{r}^0) \frac{x_a}{r} Y_{\ell'+1, v'}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 \quad *$$

$$\int_0^{r_0} R_{S', \ell'}(r) R_{S, \ell'+1}(r) r^3 dr = \delta_{\ell', \ell'+1} \frac{(2\ell'+1)(2\ell'+3)}{\Omega_c} \eta_{\ell' v'} \eta_{\ell'+1, v'}^* *$$

$$\int Y_{\ell', v'}(\vec{r}^0) \frac{x_a}{r} Y_{\ell'+1, v'}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 \int_0^{r_0} R_{S \ell}(r) R_{S', \ell'+1}(r) r^3 dr$$

$$(A1.8) \quad F_{S', \ell', v', S \ell v} = \frac{4\pi}{\Omega_c} (2\ell'+1) \eta_{\ell' v'} \delta_{\ell \ell'} \delta_{v v'} \int_0^{r_0} R_{S \ell}(r) R_{S', \ell}(r) r^2 dr.$$

Benutzt wurden bei der Berechnung des Integrals $\langle u_{n, \vec{k}} | a_{\vec{k}_a} u_{n, \vec{k}} \rangle$,
(siehe (5.24)):

Die Drehimpulsentwicklung einer ebenen Welle

$$(A1.9) \quad e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{v''=1}^{2\ell''+1} (2\ell''+1) i^{\ell''} \eta_{\ell'' v''} Y_{\ell'' v''}(\vec{k}^0) Y_{\ell'' v''}(\vec{r}^0) j_{\ell''}(|\vec{k}|r),$$

das Oberflächenintegral

$$(A1.10) \quad \int y_{\ell v}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{\ell' v}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 = \delta_{\ell, \ell'+1} \int y_{\ell'+1, v}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{\ell v}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 + \\ \delta_{\ell, \ell+1} \int y_{\ell v}(\vec{r}^0) \vec{r}^0 y_{\ell+1, v}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 ,$$

die Orthogonalitätsrelation der Kugelfunktionen (3.5), und schließlich die Beziehung

$$(A1.11) \quad \partial_{k_\alpha} (y_{\ell v}((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) j_\ell(|\vec{k}+\vec{k}_j|r)) = - \frac{(\vec{k}+\vec{k}_j)_\alpha}{|\vec{k}+\vec{k}_j|} y_{\ell v}((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) r j_{\ell'+1}(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) + \\ \frac{1}{|\vec{k}+\vec{k}_j|} \ell' j_\ell(|\vec{k}+\vec{k}_j|r) \partial_{k_\alpha} (|\vec{k}+\vec{k}_j|^{\ell'}) y_{\ell v}((\vec{k}+\vec{k}_j)^0) .$$

Anhang 2: Beweis der Gleichung
$$\iint_{S_{BZ_1}} \Theta(E_F - \epsilon_{nk}) \nabla \epsilon_{nk} \cdot \vec{ds} = 0$$

Im Falle eines kfz Raumgitters (wie es Cu hat) ist die Brillouin Zone ein abgeschnittenes Oktaeder (acht hexagonale und sechs quadratische Ebenen). Aus Fig. A2.1 entnehmen wir, daß die Fermifläche nur die hexagonalen Ebenen schneidet.

Das bedeutet, daß die Heaviside-Funktion Θ auf den quadratischen Flächen (wegen der Ungleichung $(E_F - \epsilon_{nk}) < 0$) verschwindet.

Abgesehen davon ist die zu diesen Flächen normale Ableitung der Energien ϵ_{nk} gleich Null, d.h. $\nabla \epsilon_{nk} \cdot \vec{ds} = 0$ (siehe H. Jones S. 46). Es bleibt also nur noch zu beweisen, daß das Integral über die hexagonalen Flächen keinen Beitrag liefert. Beschränken wir uns auf eine dieser acht Flächen.

Sei L der Mittelpunkt und W eine der sechs Ecken dieser Fläche. Die Gerade LW teilt diese Fläche in zwei gleiche Gebiete S_1 und S_2 . Nach Jones (Seite 48) haben wir

$$(A2.1) \quad \nabla \epsilon_{nk} \Big|_A = - \nabla \epsilon_{nk} \Big|_C ,$$

wobei A und C zwei bezüglich der Gerade LW symmetrische Punkte sind (siehe Fig. A2.1). Da die Fermifläche auch die Symmetrie des Gitters besitzt ($\epsilon(\underline{\alpha}k_F) = \epsilon(k_F)$) und die Flächennormalen an den Punkten A und C gleich sind, folgt

$$(A2.2) \quad \iint_{S_1} \Theta(E_F - \epsilon_{nk}) \nabla \epsilon_{nk} \cdot \vec{ds} + \iint_{S_2} \Theta(E_F - \epsilon_{nk}) \nabla \epsilon_{nk} \cdot \vec{ds} = 0$$

Für die anderen hexagonalen Flächen gilt das gleiche, sodaß wir erhalten

$$(A2.3) \quad \iint_{S_{BZ_1}} \Theta(E_F - \epsilon_{n\vec{k}}) \nabla \epsilon_{n\vec{k}} \cdot \vec{d\vec{s}} = 0 ,$$

was zu zeigen war.

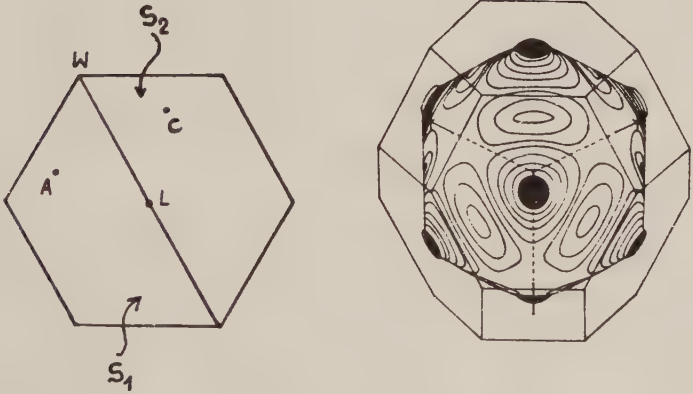


Fig. A2.1: Zum Verhalten der Ableitung der Energien $\epsilon_{n\vec{k}}$ auf der Oberfläche der Brillouin Zone

LITERATURVERZEICHNIS

- Adler, S.L.: Phys. Rev. 126, 413 (1962)
- Ahuja, A.K.; Auluck, S.; Joshi, S.K.: phys. stat. sol. 130, 607 (1985)
- Belhachemi, O.H.: Dissertation LMU München (1986)
- Beach, R.T.; Christy, R.W.: Phys. Rev. B16, 5277 (1977)
- Bross, H.: Phys. Kond. Mat. 3, 119 (1964)
- Bross, H.: Z. Phys. 215, 485 (1968)
- Bross, H.: Helv. Phys. Acta 41, 717 (1968)
- Bross, H.; Hoffmann, I.: Z. Phys. 229, 123 (1969)
- Bross, H.; Bohn, G.; Meister, G.; Schubö, W.; Stöhr, H.: Phys. Rev. B2, 3098 (1970)
- Bross, H.: J. Phys. F: Met. Phys. 8, 2631 (1978)
- Bross, H.: J. Phys. C: Solid State Phys. 18, 2217 (1985)
- Burdick, G.A.: Phys. Rev. 129, 138 (1963)
- Chadi, D.J.; Cohen, M.L.: Phys. Rev. B8, 5747 (1973)
- Chen, A.B.: Phys. Rev. B14, 2384 (1976)
- Chodorow, M.I.: Ph. D. Thesis (M.I.T, 1939)
- Cornwell, J.F.: Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids (Amsterdam, London: North-Holland, 1969)
- Dawydow, A.S.: Quantenmechanik (Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1981)
- Ehrenreich, H.; Cohen, M.H.: Phys. Rev. 115, 786 (1959)
- Ehrenreich, H.; Philipp, H.R.: Phys. Rev. 128, 1622 (1962)
- Falk, D.S.: Phys. Rev. 118, 105 (1960)
- Feldkamp, L.A.; Davis, L.C.; Stearns, M.B.: Phys. Rev. B15, 5535 (1977)
- Fry, J.L.: Phys. Rev. 179, 892 (1969)
- Giat, G.; Raubenheimer, L.J.: Phys. Rev. 144, 390 (1966)
- Gupta, R.P.; Freeman, A.J.: Phys. Rev. B13, 4376 (1976)
- Hagemann, H.J.; Goudat, W.; Kunz, C.: J. Opt. Soc. Am. 65, 742 (1975)
- Hanke, W.R.: Phys. Rev. B8, 4585 (1973)
- Haque, M.S.; Kliever, K.L.: Phys. Rev. B7, 2416 (1973)

- Hedin, L.; Landqvist, S.: In "Solid State Physics" (Eds: Seitz, F.; Turnbull, D.; Ehrenreich, H.), Vol. 23,1 (New York: Academic Press, 1969)
- Ho, K.M.; Ihm, J.; Joannopoulos, J. D.: Phys. Rev. B25, 4260 (1982)
- Hohenberg, P.; Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- Hollstein, T.; Kreibitz, U.; Leis, F.: phys. stat. sol. 82, 545 (1977)
- Janak, J.F.; Williams, A.R.; Moruzzi, V.L.: Phys. Rev. B11, 1522 (1975)
- Jones, H.: The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals (Amsterdam: North-Holland, 1962)
- Kittel, C.: Théorie quantique du solide (Paris: Dunod, 1967)
- Kohn, W.; Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- Kubo, Y.: J. Phys. Soc. Japan 40, 1339 (1976)
- Kubo, Y.; Wakoh, S.; Yamashita, J.: J. Phys. Soc. Japan 41, 1556 (1976)
- Kubo, Y.; Wakoh, S.: J. Phys. Soc. Japan 50, 835 (1981)
- Lang, W.: Optik 3, 233 (1948)
- Lubinsky, A.R.; Ellis, D.E.; Painter, G.S.: Phys. Rev. B6, 3950 (1972)
- Monkhorst, H.J.; Pack, J.D.: Phys. Rev. B13, 5188 (1976)
- Nozières, P.; Pines, D.: Phys. Rev. 109, 762, 1062 (1958)
- Nozières, P.; Pines, D.: Phys. Rev. 113, 1254 (1959)
- Philipp, H.R.; Ehrenreich, H.: Phys. Rev. 129, 1550 (1963)
- Pine, A.S.: Phys. Rev. 139, A901 (1965)
- Prakash, S.; Joshi, S.K.: Phys. Rev. B2, 915 (1970)
- Prakash, S.; Joshi, S.K.: Phys. Rev. B4, 1770 (1971)
- Prasad, R.; Auluck, S.; Joshi, S.K.: J. Phys. F: Metal Phys. 5, 1385 (1975)
- Rath, J.; Freeman, A.J.: Phys. Rev. B11, 2109 (1975)
- Ruthemann, G.: Ann. Phys. 2, 113 (1948)
- Seoud, A.: Dissertation LMU München (1983)
- Sham, L.J.; Kohn, W.: Phys. Rev. 145, 561 (1966)
- Singh, N.; Prakash, S.: Phys. Rev. B8, 5532 (1973)
- Singwi, K.S.; Tosi, M.P.; Land, R.H.; Sjölander, A.: Phys. Rev. 176, 589 (1968)

- Smith, N.V.: Phys. Rev. B19, 5019 (1979)
- Sramek, S.J.; Cohen, M.L.: Phys. Rev. B6, 3800 (1972)
- Takigawa, T.; Komaki, K.; Fujimoto, F.: Z. Naturfor. 28a, 662 (1973)
- Truong, V.V.; Scott, G.D.: J. Opt. Soc. Am. 67, 502 (1977)
- Uspenski, Yu. A.; Maksimov, E.G.; Rashkeev, S.N.; Mazin, I.I.: Z. Phys. B53, 263 (1983)
- Walter, J.P.; Cohen, M.L.: Phys. Rev. B5, 3101 (1972)
- Walter, J.P.; Cohen, M.L.: Phys. Rev. B2, 1821 (1970)
- Weaver, J.H.; Krafka, C.; Koch, E.E.: Physik Daten/Physics Data 18-2 (1981)
- Wehenkel, C.; Gauthé, B.: phys. stat. sol. 64, 515 (1974)
- Wiser, N.: Phys. Rev. 129, 62 (1963)
- Wooten, F.: "Optical Properties of Solids" (New York, London: Academic Press, 1972)

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Bross, der mir das Thema dieser Dissertation empfahl und sie durch zahlreiche Ratschläge und hilfreiche Diskussionen förderte.

Weiterhin danke ich

- Herrn Dr. A. Seoud für die Überlassung der Programme zur Berechnung der Matrixelemente des Operators $e^{iq\vec{r}}$,
- den Herren Dr. H. Stöhr, Dr. G. Wachutka, O. Belhachemi und Dipl. Phys. F. Krieter sowie allen Mitarbeitern am Lehrstuhl für die gute Zusammenarbeit.

Dem deutschen akademischen Austauschdienst (DAAD) danke ich für die finanzielle Unterstützung in Form eines Stipendiums.

Mein Dank gilt auch Frau A. Kottmayr, die mir die Arbeit geschrieben hat.

LEBENS LAUF

Boufeldja Mekki

geboren am 17.3.1954 in El-Biod (Algerien)

Eltern:	Rabah Mekki Kheira, geb. Mekki
1960 - 1967	Grundschule "Ecole de Garçon" in Méchéria
1967 - 1971	Besuch des Kollegs "CEG Ibn-Rochd" in Méchéria
1971 - 1974	Besuch des Gymnasiums "Lycée Abd-El-Moumen" in Saïda
Juni 1974	Abitur (Baccalauréat)
1974 - 1978	Studium der Physik an der Universität Oran Diplomarbeit bei Dr. M.Trümper
Juni 1978	Diplomprüfung
Nov. 1978 - März 1979	Mathematiklehrer am Gymnasium "Lycée Abd-El-Moumen" in Saïda
April 1979 - Sept. 1979	Lernen der deutschen Sprache am Goethe- Institut von Freiburg
seit Okt. 1979	am Lehrstuhl Prof. Dr. H. Bross der LMU München.

